

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID



ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

INGENIERÍA INDUSTRIAL

PROYECTO FIN DE CARRERA

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS
LDPE/CERA/LDH PARA SU APLICACIÓN EN
MATERIALES DE CAMBIO DE FASE CON
PROPIEDADES IGNÍFUGAS**

Autor:

ARTURO ROMERO MARTÍN

Tutores:

MARÍA EUGENIA SOTOMAYOR LOZANO

MARÍA DEL MAR HERRERO RODRÍGUEZ

Diciembre 2012

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a María Eugenia Sotomayor y a Mar Herrero la oportunidad que me han brindado para realizar este proyecto y aprender de él, y al Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química el permitirme realizarlo.

A mis padres, por todo lo que me han tenido que aguantar durante estos años de carrera, porque han sabido orientarme, y sus consejos siempre me han ayudado. Y por supuesto al resto de mi familia, mi hermana y mi abuela, mis tíos, primos,... por vuestra confianza en mí.

A todos mis profesores, desde el colegio hasta la universidad, y en especial, a todos aquellos que me aprobaron con 5.0 durante la carrera. Nunca olvidaré la alegría que suponía comprobar que habías aprobado con dicha nota.

A todos mis compañeros y amigos de la universidad, sobre todo a Elena, Raúl, Edu, Guille, Sergio, Villoria, Fer, Laura y a los miembros del Jarreo porque sin todos vosotros, vuestros apuntes, vuestros consejos, y vuestra ayuda seguro que no estaba escribiendo estas líneas.

A todos mis amigos de siempre, Nacho, Sergi, Vicen, Ruco,... y a todos los demás que siempre estáis ahí.

A todos mis compañeros y amigos de Erasmus, Padre, Pequeño, Panco, Dani, Muso, Juanjo, Grego, Círia, Bar 501, Luis, Fer, Miguel...

Y a Katia, porque te tengo la cabeza como un bombo de tanto proyecto, y porque tu apoyo y tu paciencia han sido muy importantes para mí.

Gracias.

ÍNDICE

Capítulo 1- Introducción.....	7
1.1- Materiales de cambio de fase (PCM).....	8
1.2- Retardantes del fuego: hidrotalcitas.....	18
1.3- Métodos de procesado.....	22
1.4- Aplicaciones.....	24
Capítulo 2- Objetivos.....	27
Capítulo 3- Materiales y métodos.....	28
3.1- Materiales.....	28
3.1.1- Polietileno (LDPE).....	28
3.1.2- Cera parafina.....	29
3.1.3- Hidrotalcita.....	30
3.2-Métodos.....	33
3.2.1- Extrusión.....	33
3.2.2- Medida de la densidad.....	36
3.2.3- Calorimetría diferencial de barrido.....	36
3.2.4- Reología.....	38
3.2.5- Compactación en platos calientes.....	39
3.2.6- Ensayo de tracción.....	42
3.2.7- Ensayo de combustión.....	43
Capítulo 4- Resultados.....	44
4.1- Densidad.....	44
4.2- Calorimetría diferencial de barrido.....	48
4.3- Reología.....	53
4.4- Ensayo de tracción.....	59
Capítulo 5- Conclusiones.....	64
Capítulo 6- Bibliografía.....	66

Capítulo 1- Introducción

Desde hace siglos se ha aprovechado la inercia térmica de los materiales para disminuir los consumos energéticos. El almacenamiento térmico ha estado ligado a la edificación de grandes construcciones masivas desde la antigüedad, mediante el calor sensible. Otra forma de almacenamiento térmico, que ha suscitado gran interés en las últimas décadas, es en forma de calor latente, mediante materiales de cambio de fase. Estos materiales mantienen constante la temperatura durante el cambio de fase mientras que el material almacena o cede energía. Este hecho supone una mayor densidad energética en comparación con cualquier otro. Su uso está ligado al de las energías renovables para ajustar los periodos de suministro a los de demanda.

El control térmico natural de los espacios habitables ha sido una práctica tradicional en todas las culturas. En la actualidad, se están llevando a cabo nuevos experimentos basados en el **calor sensible** de los materiales para acondicionamiento incluso de urbanizaciones. En muchos países europeos, el calor se guarda en tanques de agua o lechos de piedra, en forma de calor sensible, para la mayoría de las aplicaciones. Los mayores problemas de esta forma de almacenamiento térmico son la gran cantidad de masa o de volumen que se necesita para almacenar energía, y las pérdidas energéticas que se producen (vinculadas a la variación de temperatura de la masa acumuladora).

Existen otras dos formas de almacenamiento térmico desarrolladas en las últimas décadas: por reacción termoquímica y por calor latente.

Las **reacciones termoquímicas** poseen una elevada capacidad de almacenamiento térmico (hasta 350 kWh/m³), dependiendo de la reacción, pero para ello necesitan altas temperaturas (130 °C aproximadamente) [1], por lo que no se aplican con estrategias de acondicionamiento pasivo.

El **calor latente** es la cantidad de energía que se guarda en un material cuando cambia su estructura molecular, su fase o su estado de hidratación. Esta forma de almacenamiento posee grandes ventajas frente a las otras:

- Gran densidad de almacenamiento, muy superior a la de calor sensible y similar a la de las reacciones termoquímicas, por lo que se elimina la necesidad de construcción de grandes instalaciones.
- Reducción de las pérdidas energéticas derivadas de la variación de temperatura (necesaria en la forma de almacenamiento sensible).
- Posibilidad de selección de la temperatura de trabajo (proceso de carga y descarga energética del material) según las necesidades.

El material de cambio de fase más conocido y utilizado es el hielo, que a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, al aplicarle energía, pasa del estado sólido a líquido sin variar la temperatura. Siendo este proceso reversible. Desde el primer tercio del siglo pasado, se han diseñado y fabricado numerosos materiales de cambio de fase con diferentes propiedades físicas, químicas, cinéticas... y, por supuesto, térmicas, para responder a diferentes necesidades, usos y aplicaciones que se les requerían.

A continuación se presenta una descripción general de los aspectos teóricos fundamentales que tienen relación con los materiales de estudio.

1.1- Materiales de cambio de fase (PCM)

Un **material de cambio de fase** (PCM: Phase Change Material) es una sustancia que se caracteriza por tener un alto calor de fusión. De este modo, cuando funde o solidifica a una determinada temperatura constante es capaz de almacenar o liberar grandes cantidades de energía [2]. En este caso, la energía térmica es acumulada o liberada en los procesos reversibles de cambio de fase en forma de calor latente, o lo que es lo mismo, los PCM actúan como “unidades de almacenamiento de calor latente”.

Como se observa en la Figura 1, fuera de este intervalo de cambio de estado (sólido-líquido) el material se comporta de manera convencional (almacenando o liberando una cierta cantidad de energía en forma de calor sensible).

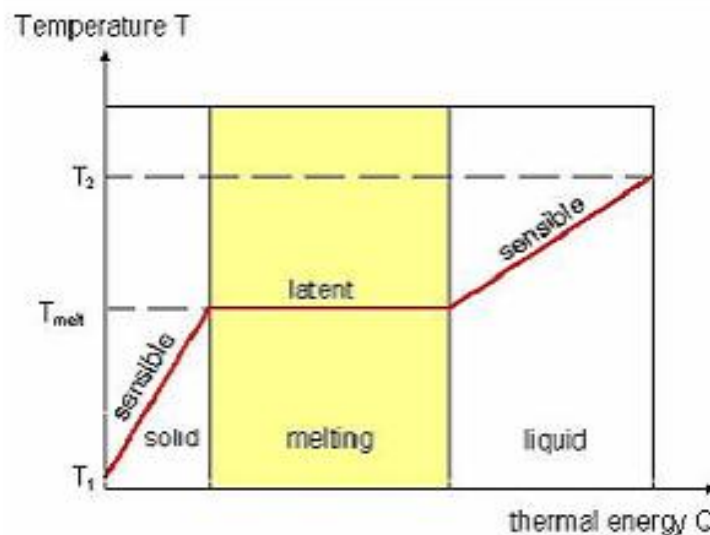


Figura 1. Características PCM.

Se diferencian de los **materiales SHS** (Sensible Heat Storage) en que estos últimos no almacenan calor mediante un cambio de fase sino que lo hacen mediante calor sensible (encargado de subir la temperatura de un material sin llegar a producir cambio de fase).

Los PCM se pueden clasificar en función de la forma en que tenga lugar el cambio de fase, así como en función de su estructura. A continuación se detallan algunas características generales en ambos casos.

- Clasificación en función del cambio de fase:

Los materiales de cambio de fase se pueden clasificar en cuatro grandes grupos en función de los cambios de fase que implique su funcionamiento:

1. **Sólido – Sólido:** son, por norma general, muy lentos y tienen un valor de calor implicado en la transformación bastante bajo comparado con las “sólido-líquido”.
2. **Sólido – Líquido:** es el único tipo de PCM que es útil o viable a nivel práctico.
3. **Sólido – Gas.**
4. **Líquido – Gas.**

De entre los posibles cambios de fase, el más interesante es el de sólido a líquido, ya que aunque la cantidad de energía almacenada es inferior que entre otros cambios de estado (sólido \leftrightarrow gas o líquido \leftrightarrow gas), la variación de volumen es menor.

Con ello se solucionan los problemas que se originan al trabajar con gases. Entre éstos destaca el elevado volumen de la fase vapor, que llevaría a la necesidad de grandes espacios para contener el material de cambio de fase. Además aparecerían problemas derivados del aumento de la presión, debido al incremento del volumen específico al producirse la evaporación. Esto requeriría materiales de gran calidad, capaces de aguantar cargas importantes, y por tanto de precio elevado, y provocaría problemas de fugas, la probabilidad de que aparezcan aumentan cuando se trabaja con gases a altas presiones.

- Clasificación en función de la estructura química:

1. PCM inorgánicos: Sales hidratadas

Estos materiales fueron muy estudiados en las primeras etapas de investigación de PCM, por su bajo coste y su capacidad de almacenamiento de grandes cantidades de calor por unidad de volumen, en comparación con las sustancias orgánicas, que las convierten en candidatos idóneos para sus múltiples aplicaciones en el ámbito del almacenamiento de energía solar. Lane [3] realiza una extensa revisión sobre los materiales de cambio de fase y en especial sobre las sales hidratadas.

La fórmula química de las sales hidratadas es: M_nH_2O ; siendo M_n una sal cualquiera capaz de ser hidratada. Una sal hidratada (también conocido como “hidrato”) es una combinación de un compuesto con una o varias moléculas de agua. Dependiendo del número de moléculas de agua que contenga hablamos de sal “dihidratada”, “trihidratada”, “tetrahidratada”, etc. Cuando esta sal se calienta se eliminan las moléculas de agua produciéndose un cambio importante en la sustancia.

Estos materiales tienen algunas propiedades atractivas como los elevados valores de calor latente, no son inflamables y su elevado contenido hídrico significa que son baratos y muy disponibles. Sin embargo, la corrosión, inestabilidad, dificultad de resolidificación y tendencia al subenfriamiento, conducen a la necesidad de contenedores, para utilizarlos como aditivos de otros materiales, para su aplicación. En la Tabla 1 se recogen las ventajas e inconvenientes de los PCM inorgánicos.

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes del empleo de PCM inorgánicos.

Ventajas	Inconvenientes
Generalmente baratos	El encapsulado y preparación para su uso ocasionan algunos problemas
Densidad de almacenamiento térmico elevada	Su uso prolongado necesita de aditivos
Elevada conductividad térmica	Susceptibles de subenfriamiento
Temperatura de cambio de fase claramente definida	Los aditivos utilizados para evitar una fusión incongruente reducen su capacidad de almacenamiento latente por unidad de volumen en más de un 25%
No inflamables	Potencialmente corrosivos con algunos metales
Reciclables y biodegradables	

2. PCM orgánicos: Parafinas y ácidos grasos

Los PCM orgánicos poseen unas características que los hacen muy útiles en su aplicación en determinados elementos constructivos para almacenamiento de calor latente. Son más estables químicamente que las sustancias inorgánicas, funden y solidifican convenientemente y no sufren subenfriamiento o histéresis (cuando el PCM líquido se enfría por debajo del punto de solidificación).

Aunque el coste inicial de un PCM orgánico es superior al de un inorgánico, su coste es competitivo según Schroeder y Gawron [4]. Sin embargo, estos materiales tienen otras desventajas. Las más significativas son su inflamabilidad y la emisión de gases nocivos durante su combustión. Otros problemas, menos extendidos, son las reacciones con los productos de la hidratación en hormigón (hidróxido de calcio), envejecimiento por oxidación y cambios de olor y volumen apreciables. En la Tabla 2 se muestran algunas de las características de los PCM orgánicos.

Tabla 2. Ventajas e inconvenientes del empleo de PCM orgánicos.

Ventajas	Inconvenientes
Fáciles de usar	Calor latente y entalpía más bajos
Estabilidad térmica y química	Baja conductividad térmica
No sufren subenfriamiento	Amplio intervalo de fusión
No necesitan agente nucleador para solidificar	Grandes cambios de volumen durante el cambio de fase
No corrosivos	Potencialmente combustibles
Reciclables y ecológicamente inocuos	Más caros

Dentro de los PCM orgánicos se pueden encontrar dos compuestos principales, parafinas y ácidos grasos.

Las **ceras parafinas** son esencialmente alcanos sólidos refinados que se caracterizan por no tener olor ni color, poseer una cantidad de hidrocarburos aromáticos pequeña, dejar una cantidad de residuos despreciables al descomponerse y encontrarse con niveles de impureza bajos; son materiales orgánicos que se pueden obtener de dos formas:

- 1.- A través de un proceso de refinado de petróleo
- 2.- De forma sintética

Las ceras parafinas tienen gran importancia debido a sus propiedades excepcionales [5], tales como alto calor latente de fusión, insignificante subenfriamiento, baja presión de vapor en la masa fundida, estabilidad, biodegradabilidad y la disponibilidad comercial a un coste relativamente bajo.

En cuanto a su estructura química las parafinas son hidrocarburos saturados que pueden ser cadenas simples, denominadas parafinas normales o bien cadenas ramificadas, denominadas iso-parafinas. La fórmula general de las parafinas es C_nH_{2n+2} siendo “n” el número de átomos de carbono.

Las parafinas presentan una temperatura de fusión que es función del número de carbonos en la cadena molecular. Un aumento de la longitud de las cadenas de átomos de carbono aumenta el peso molecular y como resultado una mayor temperatura de fusión del material, es decir, que puede configurarse un PCM “a la carta” en función de la temperatura de cambio de fase que deseemos.

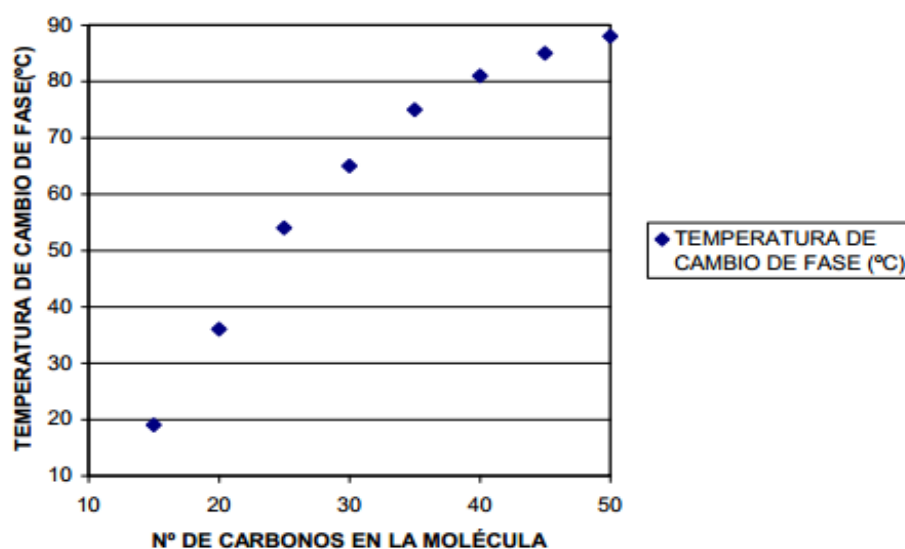


Figura 2. Temperatura de fusión de las parafinas.

Como vemos en la Figura 2 la longitud de las cadenas de átomos de carbono para ceras parafinas con un punto de fusión entre 30 y 90 °C tienen generalmente un intervalo de entre de 18 a 50 carbonos (C18-C50).

Entre sus propiedades más importantes podemos citar que tiene, una capacidad calorífica de aproximadamente 2,1 J/gK. Su calor latente de fusión se encuentra entre 180 y 230 J/g, que es muy alto para materiales orgánicos. La combinación de estos valores hace que tengan una excelente capacidad para almacenar energía. Las parafinas son químicamente inertes frente a la mayoría de sustancias, es decir, no

reaccionan con ellas, tal y como indica la procedencia latina de la palabra: *parum affinis*, de escasa reacción [6], [7].

Desde el punto de vista práctico de su aplicación además de la capacidad de almacenamiento de grandes cantidades de energía térmica, la cera parafina tiene otros usos tales como la fabricación de velas y la capacidad para sellar tanto papel como productos alimenticios. Por otro lado, se puede emplear como aislante en conductores eléctricos.

Los **ácidos grasos**, derivados de productos animales y vegetales, están constituidos por una cadena alifática larga, que posee más de 12 carbonos. Su cadena alquílica puede ser saturada o insaturada [8].

Los saturados son aquéllos que poseen únicamente enlaces simples entre átomos de carbono. Son típicos de las grasas animales y están en estado sólido a temperatura ambiente. Por otro lado, los ácidos grasos insaturados tienen enlaces dobles en su cadena. Se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. En cuanto al número de enlaces dobles pueden ser monoinsaturados, si posee sólo uno, o polinsaturados si posee varios.

Su forma general es: $R - COOH$, donde el radical R es una cadena alquílica larga. La mayoría de los ácidos grasos naturales posee un número par de átomos de carbono, esto es debido a que son biosintetizados a partir de acetato (CH_3CO_2), el cual posee dos átomos de carbono.

En general, muestran excelentes características térmicas (punto de fusión y congelación). El intervalo de temperatura de refrigeración es grande, y no se produce subenfriamiento. Estos materiales, sin embargo, no han suscitado mucho interés en cuanto a su uso como almacenamiento de energía térmica latente (LTES) por su elevado coste, pudiéndose utilizar en dispositivos especiales de almacenamiento de calor o frío.

A continuación se muestra en la Figura 3 una clasificación de los materiales de cambio de fase (PCM) según sus diferentes características para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica según Abhat [9]. Posteriormente se recogen algunas de las **características deseables** que han de cumplir los materiales para poder comportarse como PCM.

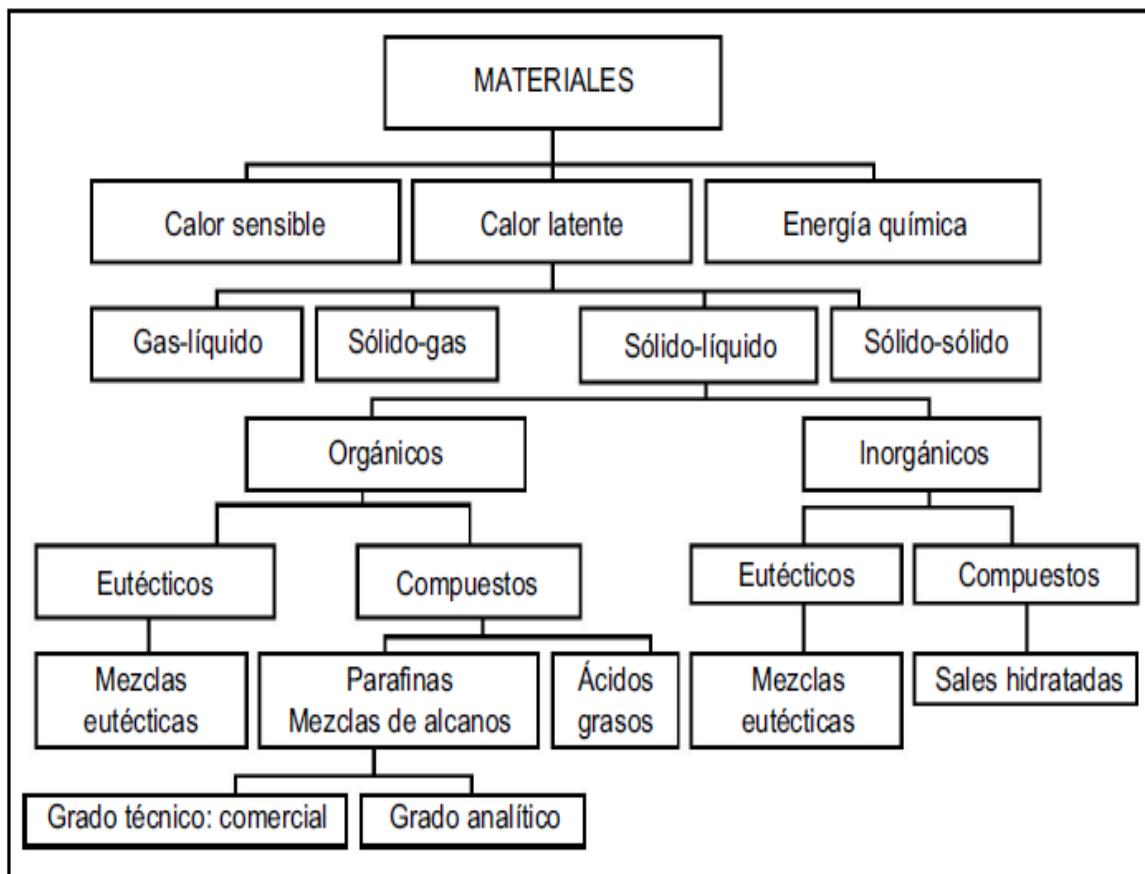


Figura 3. Clasificación PCM [9].

Propiedades térmicas

- Intervalo estable de temperatura de cambio de fase. El valor de este intervalo es la propiedad más importante a tener en cuenta a la hora de seleccionar el PCM más apropiado para nuestra aplicación.
- Alta entalpía específica de cambio de fase.
- Conductividad térmica alta para facilitar la transferencia de calor. En la realidad esto es bastante complicado de encontrar; por eso se trabaja con materiales compuestos que no disminuyan mucho la capacidad de almacenar energía y que, sin embargo, aumenten la conductividad térmica del PCM.

Propiedades físicas

- Densidad del líquido y del sólido alta, para poder almacenar mayor cantidad de calor por unidad de volumen.
- Variaciones pequeñas de densidad entre las fases, es decir, pequeñas variaciones de volumen al pasar de un estado a otro.

Propiedades químicas

- El proceso de cambio de fase debe ser totalmente reversible y solo dependiente de la temperatura.
- Ser compatibles con los materiales de encapsulado y otros con los que esté en contacto: estabilidad química evitando su descomposición y contaminación.
- **No inflamables y resistentes al fuego.**

Propiedades económicas

- Bajo coste, elevada disponibilidad para que sean viables técnica y económicamente.
- Razonable ciclo de vida útil de acuerdo a su coste.

En lo que respecta a nuestro proyecto, el material de cambio de fase que se va a utilizar es la **cera de parafina blanda**, que como ya hemos visto anteriormente ha de ser compatible con los materiales con los que entre en contacto. Así bien, en el momento en que la cera cambia de estado y pasa de sólido a líquido, ésta tiene que mantenerse en un contenedor para evitar las pérdidas de material. Este objetivo puede, sin embargo, lograrse a través de microencapsulación o mezcla de la cera de parafina con polímeros adecuados [10].

En este último caso, que será en el que nos centremos, el polímero actúa de soporte estructural del material de cambio de fase, ya que tiene una temperatura de fusión mucho más alta que la del PCM. La parafina, al cambiar de fase de sólido a líquido, se dispersa en el interior de la red del polímero. La matriz polimérica fija el material de cambio de fase en forma compacta, incluso después de su fusión, y de esta manera se evitan las pérdidas de cera. Estos materiales se conforman fácilmente y la fase polimérica proporciona sus propiedades específicas [11].

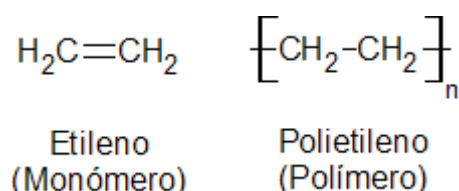
El **polietileno** (PE) parece ser el polímero más frecuentemente usado para la mezcla con ceras de parafina para obtener PCM [12] debido a su semejanza estructural con la cera, asegurando una buena compatibilidad de los dos componentes. El grado de cristalinidad, peso molecular y grado de ramificación se deben tener en cuenta. A continuación vamos a destacar y explicar los distintos tipos y características del polietileno [13].

Los materiales termoplásticos, a los cuales pertenece el polietileno, son materiales que a temperatura ambiente son rígidos pero cuando aumentamos su temperatura se vuelven blandos y es posible moldearlos, del mismo modo pueden ser endurecidos mediante enfriamiento. Esto se debe a que entre sus cadenas presentan enlaces conocidos como fuerzas de Van Der Waals, las cuales se debilitan al aumentar la temperatura y es por esto que el material es moldeable. Otra característica

importante de estos materiales es que se pueden fundir, y sus propiedades no cambian, lo cual permite moldearlos en casi cualquier geometría.

El polietileno es un polímero sintético que se obtiene por polimerización del etileno. Es un material parcialmente cristalino, de color blanquecino y translúcido. Los diversos tipos de polietileno que se encuentran en el mercado son el resultado de las diferentes condiciones de operación, llevadas a cabo en la reacción de polimerización.

Por la polimerización de etileno pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas. Estos productos tienen en común la estructura química fundamental $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, y en general tienen propiedades químicas de un alcano de peso molecular elevado. Este tipo de polímero comenzó a usarse como aislamiento eléctrico, pero después ha encontrado muchas aplicaciones en otros campos, especialmente como *films* y para envases.



Las propiedades de las resinas de polietileno se deben principalmente, a tres propiedades moleculares básicas: densidad, peso molecular promedio y distribución del peso molecular. Estas propiedades básicas a su vez dependen del tamaño, estructura y uniformidad de la molécula de polietileno. Algunas de las propiedades que hacen del polietileno una materia prima tan adecuada para artículos manufacturados son entre otras, baja densidad, flexibilidad, tenacidad, alta resistencia química y propiedades eléctricas sobresalientes.

A continuación vamos a clasificar el polietileno de forma general en tres tipos diferentes de acuerdo a la densidad que presentan, ya que ésta es un buen indicativo del tipo de estructura que posee el polímero.

El **polietileno de baja densidad (LDPE: Low Density Polyethylene)** se obtiene por polimerización del etileno a altas presiones por el mecanismo de radicales libres. Es un polímero ramificado con cadenas largas y cortas en su estructura, dichas ramificaciones se producen durante el proceso de síntesis. Es un polímero con una densidad comprendida entre $0.910 - 0.935 \text{ g/cm}^3$; es incoloro, inodoro y no tóxico.

Este material ofrece una alta elongación a rotura, buena resistencia a la corrosión y baja permeabilidad, puede ser usado en aplicaciones donde la resistencia a la corrosión es importante, pero la rigidez, altas temperaturas y fuerza estructural no. Es el plástico de mayor “consumo” probablemente. Entre sus aplicaciones destacan bolsas, sacos de dormir...

El **polietileno de alta densidad (HDPE: High Density Polyethylene)** es un polímero con estructura lineal y muy pocas ramificaciones. Se obtiene por polimerización del etileno a presiones relativamente bajas utilizando catalizadores Ziegler-Natta o Proceso Phillips.

Las pocas ramificaciones permiten un empaquetamiento más favorable, produciendo un material de alta densidad. Al estar las cadenas muy juntas, las fuerzas de atracción entre ellas son muy grandes y tienen menos libertad para moverse.

El resultado es un material bastante rígido, fuerte, resistente y con baja elongación a rotura. Es un polímero con densidad comprendida entre 0.94 – 0.97 g/cm³; es incoloro, inodoro y no tóxico. Representa la parte más grande de aplicaciones del polietileno. Se utiliza para la fabricación de cajas, juguetes, macetas...

El **polietileno lineal de baja densidad (LLDPE: Linear Low Density Polyethylene)** se podría clasificar como una clase de polietileno de baja densidad (LDPE), intermedio entre los dos anteriores, formado por un copolímero de etileno-olefina, con una estructura molecular lineal.

Es considerado un material termoplástico duro y resistente que consiste en un soporte lineal con ramificaciones laterales mucho más cortas, inclinadas, que hacen que su temperatura de fusión y su resistencia a la tracción y al agrietamiento sean superiores a la del polietileno de baja densidad (LDPE).

Las propiedades del LLDPE son funciones del peso molecular, la longitud y posición de las cadenas laterales y de la densidad de la resina. Pero se puede asegurar que sus propiedades mecánicas son mucho más altas que las de LDPE y HDPE. Es un polímero con una densidad comprendida entre 0.92 – 0.94 g/cm³. Encuentra aplicaciones en todos los mercados tradicionales tanto del LDPE como de HDPE.

En este proyecto se ha decidido trabajar con polietileno de baja densidad, debido principalmente a su menor temperatura de fusión ($\approx 120\text{ }^{\circ}\text{C}$), con el objeto de minimizar las pérdidas de agua, que puede sufrir la hidrotalcita que se añadirá a la mezcla como elemento retardante del fuego.

Se pretende por tanto, obtener un material de cambio de fase a partir de la mezcla de parafina y LDPE, utilizando el polímero como soporte estructural que evita las fugas de cera durante el cambio de fase de sólido a líquido. Sin embargo, atendiendo a la finalidad del proyecto vemos que algunos de nuestros principales problemas, derivados del uso de la parafina como PCM, siguen persistiendo, como es el hecho de que estos materiales sean **potencialmente combustibles e inflamables**.

Como consecuencia de esto, su uso en distintos tipos de aplicación como la construcción de edificios, muebles de oficina, hogar... conlleva el riesgo de que fácilmente puedan incendiarse, **emitiendo gases nocivos durante su combustión**, si no

se protegen adecuadamente. Cabe destacar que la inhalación de humo es la principal causa de muerte en los incendios, debido a que el humo contiene numerosas sustancias tóxicas que son generadas durante el proceso de combustión (70% de víctimas de incendios fallecen por intoxicación por inhalación y no por quemaduras). Por ello, se pretende dotar a nuestro material de cambio de fase de una característica adicional como retardante de llama.

Se han estudiado varios métodos para reducir la inflamabilidad de la parafina. Entre otros, un método que consiste en encapsular el material dentro de un compuesto de bloque de construcción y luego colocar el bloque dentro de un recipiente o contenedor hueco rodeado de hormigón no combustible [14]. Otro método se basa en impregnar el material de cambio de fase dentro de placas de yeso [15] y en otros, como en nuestro caso, se utilizan materiales retardantes del fuego o de llama adecuados [16] con el objetivo de reducir el riesgo de incendio tanto del polímero como del material de cambio de fase.

1.2- Retardantes del fuego: hidrotalcitas

Los sólidos que actúan como retardantes del fuego se pueden clasificar en cuatro grandes grupos [17]:

- El primer tipo, y el más común, se conoce como inhibidor de llama y consiste en alcanos halogenados que tienen la capacidad de limitar o extinguir la llama cercana a la fuente.
- El segundo tipo se denominan **absorbentes de calor**, materiales tales como hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio, que absorben el calor de los alrededores y se descomponen endotérmicamente previniendo que el material cercano se caliente y por lo tanto reducir al mínimo su combustión.
- El tercer tipo, es relativamente nuevo, se denomina retardante de fuego intumescente (IFR, intumescent fire retardant). Materiales tales como amonio polifosfato (APP) + pentaeritritol (PER), o grafito expandido son ejemplos comunes.
- El último tipo, son los sistemas sinérgicos, estos pueden ser de dos tipos: (1) sólidos que no son retardantes del fuego por si mismos pero que al adicionarlos pueden mejorar el comportamiento frente al fuego de los otros tres tipos comentados anteriormente, por ejemplo, el óxido de antimonio se añade a retardantes halogenados. (2) sistemas de dos sólidos, ambos con propiedades retardantes del fuego, por ejemplo, la arcilla montmorillonita (MMT) + sólido intumescente.

En lo que respecta a nuestro proyecto vamos a trabajar con retardantes de tipo absorbentes de calor basados en la adición de distintas cantidades de **hidrotalcita** a nuestro PCM.

La hidrotalcita (HT) es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio que se encuentra en la naturaleza en forma de láminas, y que fue descubierta en Suecia en 1842 [18]. La primera fórmula de la hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de otros minerales isomórficos fue presentada en 1915 por el profesor E. Manasse de la Universidad de Florencia (Italia), el cual fue el primero en reconocer que los iones carbonato eran esenciales para la formación de este tipo de estructuras [19].

Investigaciones posteriores por parte de nombres como Aminoff y Broomé, Frondel, Freitknech o Taylor, continuaron con el avance de la hidrotalcita, sin embargo no es hasta la década de los 70, cuando los compuestos tipo hidrotalcita tuvieron aplicación industrial. Concretamente fue el campo de catálisis, el que se aprovechó de las cualidades de este tipo de compuestos, donde se recoge la primera patente por parte de la multinacional BASF, que hace referencia al desarrollo de estructuras tipo hidrotalcita como precursores óptimos para los catalizadores de reacciones de hidrogenación. Es a partir de ese trabajo cuando el estudio de los compuestos tipo hidrotalcita ha tenido un mayor auge, tanto a nivel de preparación, como de caracterización de materiales.

Las hidrotalcitas, también denominadas arcillas aniónicas, o bien hidróxidos dobles laminares (LDH: layered double hydroxides) [20], presentan una estructura tipo brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita. La estructura laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga se requiere de un anión (CO_3^{2-}) que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico. Las hidrotalcitas se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio.

En la siguiente figura, Figura 4, se muestra una representación de la estructura laminar de la hidrotalcita.

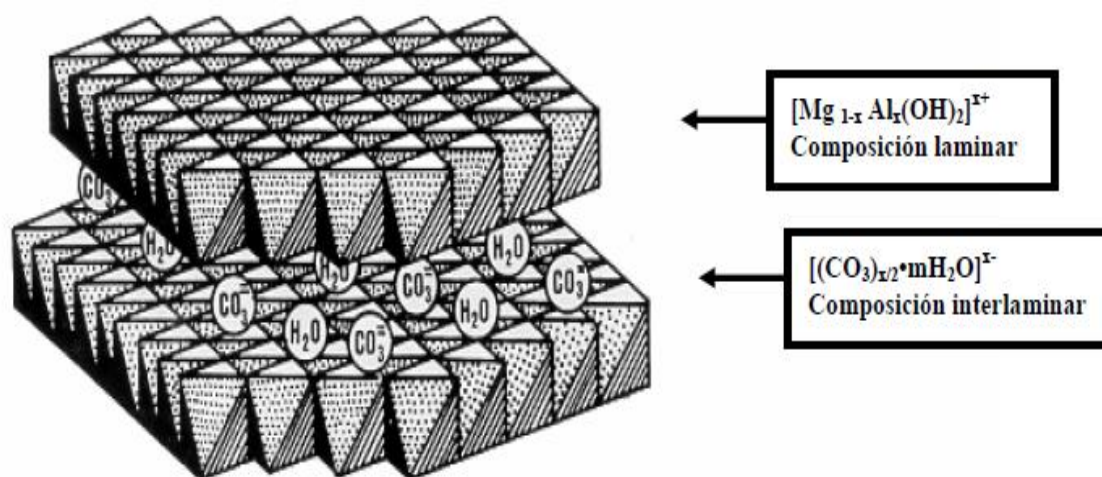


Figura 4 .Estructura de la hidrotalcita.

La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden preparar es enorme y la formula general es: $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} y M^{3+} son los metales divalentes (tipo Mg, Zn, Ni, Co...) y trivalentes (Al, Fe, Co...) respectivamente, y A^{n-} es el anión interlaminar (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- ...)

En cuanto a la descomposición térmica de estos compuestos tipo hidrotalcita se puede dividir en diferentes etapas, teniendo en cuenta que estos compuestos son estables hasta una temperatura próxima a los 400 °C. A temperaturas menores de 200 °C se expulsan las moléculas de agua interlaminar sin alterar la estructura laminar. Entre 200 y 450 °C, se desprenden los iones carbonatos y tiene lugar la deshidroxilación de las láminas, se forma la fase $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$. Y a temperaturas superiores a 450°C se produce MgO libre y la espinela MgAl_2O_4 .

Algunas de las propiedades más interesantes de los óxidos obtenidos por calcinación, son su elevada superficie específica, basicidad, resistencia a la sinterización y el “efecto memoria”, entre otras, que permite la reconstrucción de la estructura inicial laminar de la hidrotalcita, a partir del producto calcinado cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan al anión inicial, u otro diferente.

Las arcillas aniónicas basadas en los compuestos tipo hidrotalcita tienen numerosas aplicaciones prácticas, tanto en su estado natural como especialmente, después de su descomposición térmica. Algunas de las más importantes se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Aplicaciones de la hidrotalcita.

Catalizadores	-Hidrogenación -Polimerización
Soporte para catalizadores	-Ziegler-Natta -Metales nobles
Adsorbente	-Agua residual -Halógenos -Estabilizante de PVC
Medicina	-Antiácido -Estabilizador
Industria	-Intercambiador iónico

Los compuestos tipo hidrotalcita han tenido su mayor grado de desarrollo para la aplicación en el campo de la catálisis, concretamente en la **catálisis heterogénea** (reacciones de polimerización, de condensación, reacción oxidación-reducción, hidrogenación, síntesis de alcoholes) o como **soporte de catalizadores** (Ziegler-Natta), debido a las características específicas de los óxidos obtenidos mediante descomposición térmica controlada. En general, cabe destacar la importancia que tienen estos compuestos en procesos como reacciones de polimerización de olefinas, condensación aldólica de aldehídos y cetonas, reacciones de oxidación etc. Y como alternativa en reacciones de hidrogenación, hidrogenación del acetileno, de nitrilos, nitrocompuestos y de grupos carbonilo [21], [22].

También es importante su aplicación en la industria como **intercambiadores aniónicos**, relacionados con la accesibilidad de distintos aniones a la región interlamilar, que depende de la naturaleza del anión presente. Poseen una capacidad de intercambio mayor que las resinas tradicionales, así como una mayor resistencia a la temperatura [23]. Por lo que los compuestos tipo hidrotalcita se emplean como intercambiadores iónicos en condiciones de alta temperatura, como puede ser el caso del tratamiento del agua de refrigeración de los reactores nucleares.

Otro de los campos donde este tipo de compuestos también encuentran numerosas aplicaciones es en la fabricación de medicamentos en la **industria farmacéutica**. Su principal aplicación dentro de este campo es en el tratamiento de úlceras gástricas, ya que inhibe la acción de los ácidos en el jugo gástrico, o en liberación controlada de fármacos [24].

A parte de estas aplicaciones, por otro lado las hidrotalcitas presentan una mejora en las propiedades de **resistencia al fuego**. Esta resistencia al fuego se atribuye al aumento de residuo carbonoso, favorecido por las láminas de LDH y a los procesos endotérmicos que tienen lugar al descomponerse la estructura, liberándose vapor de agua y CO_2 . La formación de carbono y la estructura del LDH impiden el escape de los compuestos volátiles formados en el interior de la matriz polimérica. Las hidrotalcitas también pueden actuar como adsorbentes de gases ácidos, tales como el perjudicial SO_x , una vez calcinadas [25]. Por esta razón su uso como retardante de la combustión y aislante de cables con cierta resistencia al calentamiento.

1.3- Métodos de procesado

La obtención de las mezclas de LDPE, cera e hidrotalcita se llevó a cabo mediante **extrusión**. Para ello se empleó una extrusora de doble husillo. Este proceso consiste en la introducción de los componentes de la mezcla en la tolva de la extrusora, estos se funden a lo largo del cilindro de extrusión, donde los husillos giran y hacen avanzar el material mezclado hacia la boquilla. Finalmente el material pasa a través de la boquilla consiguiendo una mezcla homogénea, adecuada para su procesado.

Existen varios métodos de conformado, mediante los cuales es posible obtener la pieza final según una forma deseada. A continuación se describen brevemente dos posibles formas de procesado, adecuadas para nuestro proyecto.

El **moldeo por inyección** es un proceso discontinuo que consiste en introducir los gránulos de material en la tolva de la inyectora, donde se funden gracias al calor suministrado por las resistencias situadas en el cilindro. El tornillo sin fin (husillo) lo introduce a presión en el interior de un molde metálico, donde solidifica tomando la forma de éste. El molde contiene la reproducción en negativo de la pieza a fabricar. Tras un cierto periodo de tiempo, la pieza puede extraerse del molde. Es una de las técnicas más utilizadas, ya que permite realizar formas complicadas con medidas muy diversas. A continuación en la Figura 5 se esquematiza el ciclo de inyección.

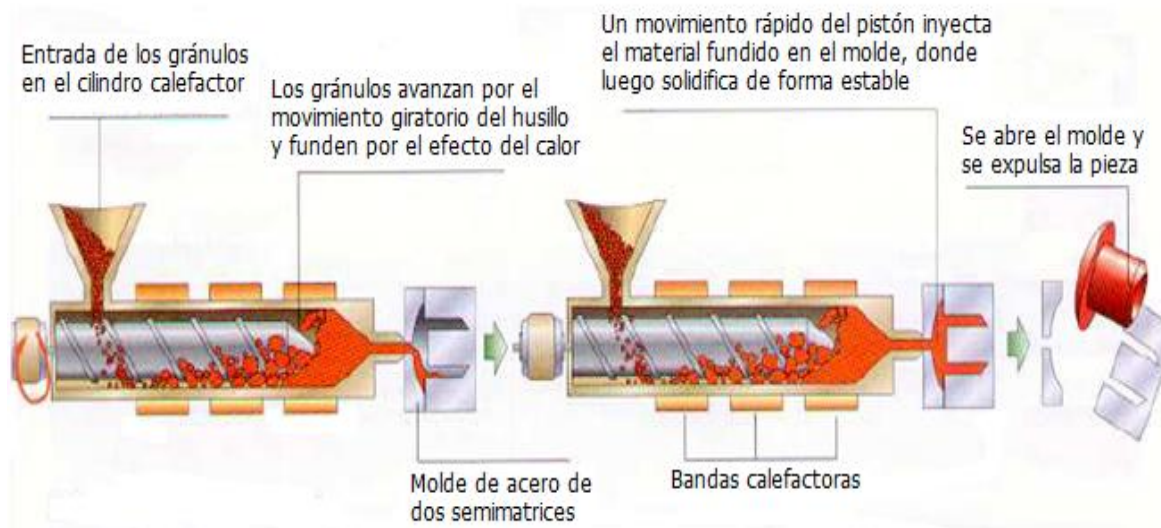


Figura 5. Ciclo aproximado de inyección.

Mediante **compactación en platos calientes** la pieza adquiere la forma cuando se aplica presión a una preforma de material compactado. Para ello, colocamos nuestro material en un molde de acero que se encuentra en una prensa hidráulica. Le aplicamos calor y a continuación le aplicamos presión para que adquiriera la forma del molde. El efecto de la presión y el calor hace que el material adquiera la forma del molde para obtener un sólido uniforme, rígido y homogéneo. Después, tras un proceso de refrigeración mediante agua o aire la pieza puede ser extraída del molde. En la Figura 6 se muestra el esquema general del proceso de compactación en platos calientes.

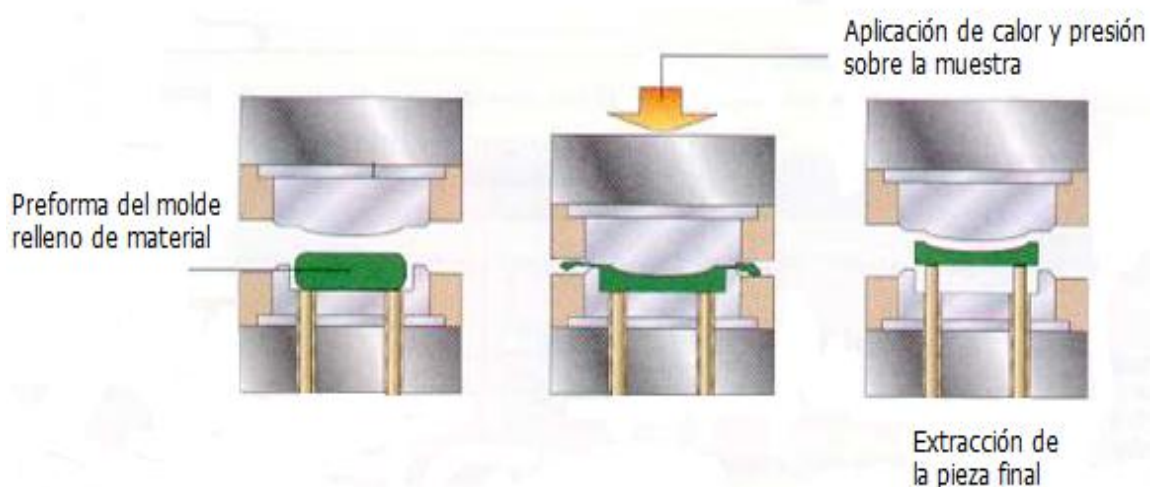


Figura 6. Método de compresión.

1.4- Aplicaciones

En cuanto a las posibles aplicaciones de estos compuestos ya procesados, algunas de ellas ya las hemos ido mencionando a lo largo de la introducción. En concreto nos vamos a centrar en una de las más importantes, como es la utilización de estos materiales para acumulación de energía térmica en el **sector de la construcción**.

Los principales problemas en la aplicación y el uso de PCM en los edificios son el coste y el riesgo de incendios.

Por un lado la incorporación de PCM en materiales de construcción incurrirá en gastos adicionales puesto que la tendencia actual hace que se construyan viviendas con materiales ligeros, para abaratar los costes. Sin embargo estos materiales ligeros tienen el inconveniente de que no proporcionan suficiente masa térmica para la acumulación de calor, por lo que las casas estarán sobrecalentadas durante el día y por la noche se enfriarán rápidamente. Para compensar estas grandes fluctuaciones de temperatura, es necesario utilizar aire acondicionado durante el día y un sistema de calefacción por la noche, que funcionan mayoritariamente con energía fósil. Estudios previos [29] muestran que con la utilización de PCM no solo se consigue un ahorro energético, sino que también un ahorro económico, pues ahorraremos el consumo de energía del aire acondicionado y el sistema de calefacción, lo cual puede compensar el coste adicional de estos materiales.

De este modo como vemos en la figura 7, utilizando los PCM como cerramientos exteriores de las paredes, placas de yeso, hormigón o incluso en el suelo, conseguiríamos almacenar energía térmica durante el día, debido a la temperatura exterior o a la radiación solar, que cederán a la habitación por la noche manteniendo la temperatura interior más alta [30].

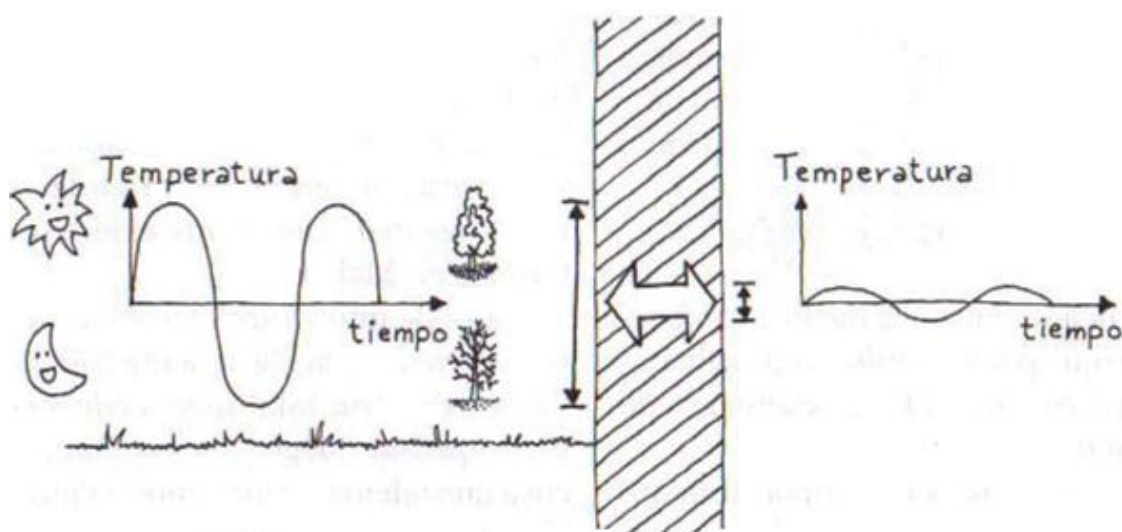


Figura 7. Grandes fluctuaciones de T^a (izq.) y T^a de confort (dcha.) debida al PCM.

En cuanto al riesgo de incendio siempre hay una posibilidad de que haya fugas que harían que el PCM sin protección, durante un evento de fuego, se convirtiese entonces en un combustible adicional para el mismo. Por tanto, es necesario recubrir el material con algún tipo de retardante que le aporte las características de resistencia al fuego necesarias, con el objetivo de reducir su inflamabilidad y la emisión de gases nocivos en caso de combustión. Varios son los artículos y autores que han centrado su investigación acerca de este tema, entre ellos destacaremos los siguientes:

P. Sittisar y M. Farid [17], estudiaron las propiedades de un material de cambio de fase en forma estable, basado en cera parafina RT21, polietileno de alta densidad (HDPE) y la adición de diferentes tipos de retardantes del fuego, tales como, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, grafito expandido (EG), polifosfato de amonio (APP), pentaeritritol (PER) y montmorillonita tratada (MMT). En este caso, la parafina (RT21) plantea un riesgo más alto de inflamabilidad que las parafinas que tienen una mayor temperatura de fusión debido a su mayor presión de vapor. Como resultado obtuvieron, mediante el ensayo de combustión vertical, que la forma estable que contenía APP + PER + MMT y APP + EG mostró la mayor mejora en retardo del fuego, ya que este puede auto-extinguirse mediante la formación de un residuo de gran tamaño. Finalmente, se concluye que la incorporación de retardante de fuego en PCM reduce su inflamabilidad, por lo que en caso de incendio aumentaría el tiempo de evacuación.

Encontramos artículos similares como el de Y. Cai et al. [31], en el que se prepara una forma estable de PCM mediante la técnica de extrusión de doble husillo. La forma estable de PCM se compone de la parafina, que actúa como un material de cambio de fase disperso y de los nanocompuestos HDPE-EVA/OMT (high density polyethylene – poly (ethylene-co-vinylacetate)/organophilic montmorillonite nanocomposites), que actúan como el material de soporte. La estabilidad térmica, el calor latente y las propiedades de inflamabilidad se caracterizaron mediante el análisis termogravimétrico (TGA), análisis dinámico infrarrojo (FTIR), calorímetro diferencial de barrido (DSC) y calorímetro de cono, respectivamente. El TGA y los análisis dinámicos FTIR indican que la incorporación de una cantidad adecuada de OMT en el PCM de forma estable aumenta la estabilidad térmica. Los resultados de la DSC demuestran que el calor latente del PCM de forma estable tiene una disminución cierto grado y los resultados del calorímetro de cono destacan que la tasa de liberación de calor disminuye notablemente con el aumento de carga de OMT en el PCM de forma estable, lo que contribuye a las propiedades de inflamabilidad mejoradas.

M. Li et al. [32] estudian la preparación, estructura y propiedades de compuestos intercalados con PCM. La estructura laminar de las capas de arcilla y grafito se utiliza para preparar el compuesto intercalado con PCM. Los resultados concluyen que la conductividad térmica y la resistencia a la llama de los PCM orgánicos se mejoran mediante la intercalación del PCM en montmorillonita (MMT) o grafito, de manera que, la adición de pequeñas cantidades de arcilla puede disminuir notablemente el pico de la tasa de liberación de calor (HRR) de estos materiales.

Además, la adición de MMT no afecta a la capacidad de calor latente del material compuesto intercalado con PCM.

Por último, I.O.Salyer y A.K.Sircar [33], presentan distintos informes sobre la reacción al fuego y los posibles aditivos ignífugos (compuestos orgánicos halogenados) que mejoran la respuesta al fuego del material. Este trabajo cubre un número importante de aplicaciones en el campo de la calefacción y la refrigeración, y establece una revisión de materiales, ventajas, desventajas y características de una serie de sustancias PCM aplicables al almacenamiento térmico en edificios.

Otra posible aplicación que podrían tener estos materiales está relacionada con el **sector textil**. La incorporación de materiales de cambio de fase (PCM) en la ropa de protección contra el fuego de los bomberos (FFPC: fire fighter protective clothing) es una nueva tecnología que ha ganado recientemente el interés de algunos investigadores, sin embargo los datos de rendimiento o análisis que se ha realizado hasta la fecha son muy limitados.

Por un lado los investigadores K. McCarthy y M. di Marzo [34], estudian las ventajas del uso de estos materiales en la ropa de protección contra incendios. Este estudio se centró en la adición de PCM para mejorar la protección térmica proporcionada por el FFPC. Los experimentos confirmaron que el calor latente absorbido durante el cambio de fase reduce las temperaturas que pueden ser experimentadas en la superficie de la piel del bombero (reducción de 8,5 °C), avanzando el comportamiento a alta temperatura de FFPC. Además se demostró que el uso de PCM podría reducir el espesor de los equipos mientras se mantienen resultados térmicos similares. Sin embargo, en este estudio no se tuvieron en cuenta factores preocupantes como la inflamabilidad de los PCM, por lo que sería interesante investigar acerca de la incorporación de posibles retardantes a los FFPC, que actuaran como barrera al fuego cumpliendo la norma EN532, según la cual, el material tiene que resistir un número determinado de lavados, a una temperatura específica y todavía ser retardante de llama.

I. Cardoso y J. Rocha trataron de investigar acerca de este asunto [35], el propósito de este trabajo fue cumplir con las normas de la fabricación de FFPC que requieren que todo el material sea resistente al fuego. Para ello se decidió producir un revestimiento que contiene microcápsulas resistentes al fuego de PCM sin usar aglutinantes inflamables. Las limitaciones que aparecen son que la cantidad de retardante de llama necesario para la microencapsulación de PCM para resistir la prueba EN532, y la cantidad de termo resina para fijarlo es muy alta, y el material se vuelve inaceptablemente rígido. En este estudio se prueban distintas tecnologías para conseguir el retardo de la llama estándar en un forro no tejido en el interior de la ropa de protección de bomberos, como resultados se observó que incluso el uso de pequeñas cantidades de aglomerante termoplástico alrededor de las microcápsulas fue suficiente para que el material no cumpliera la prueba y se encontró que solo el ácido bórico aplicado previamente a la microcápsula de PCM era un buen complemento a la resistencia de llama estándar de acabado a base de fósforo y aplicado sobre el material no tejido.

Capítulo 2- Objetivos

Este proyecto se centra en el desarrollo de materiales de cambio de fase con propiedades adicionales como retardantes del fuego. Para ello se procederá a la obtención y caracterización de mezclas de un polímero sintético (LDPE) con una cera parafina (PW), y un hidróxido doble laminar (LDH), también denominado hidrotalcita. La cera actúa como material de cambio de fase, el polímero le confiere la estabilidad mecánica necesaria para su aplicación, y la hidrotalcita las propiedades de retardante del fuego.

Se han preparado doce mezclas con contenidos crecientes de parafina e hidrotalcita. Sus proporciones en tanto por ciento en peso de los distintos compuestos se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4. Porcentaje en peso de cada componente en las mezclas.

LDPE	90	90	90	90	70	70	70	70	60	60	60	60
Cera	10	10	10	10	30	30	30	30	40	40	40	40
HT	0	1	2,5	5	0	1	2,5	5	0	1	2,5	5

Durante el desarrollo del proyecto se pretenden alcanzar los siguientes objetivos:

- Obtención de las mezclas LDPE/PW/LDH mediante extrusión y evaluación de la homogeneidad de las mismas.
- Caracterización térmica de las mezclas mediante calorimetría diferencial de barrido.
- Estudio del comportamiento reológico de las mezclas preparadas.
- Obtención de piezas mediante compactación en platos calientes.
- Estudio del comportamiento mecánico de las mezclas mediante ensayos de tracción.
- Evaluación del comportamiento frente al fuego mediante ensayos de combustión.

Capítulo 3- Materiales y métodos

3.1- Materiales

3.1.1- Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno utilizado para la realización del proyecto fue suministrado en forma de granza por la empresa *REPSOL YPF*. Con el fin de conocer algunas de sus propiedades, el LDPE utilizado fue caracterizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y su densidad fue determinada mediante un picnómetro de sólidos. En la Figura 8 se muestra el termograma del LDPE.

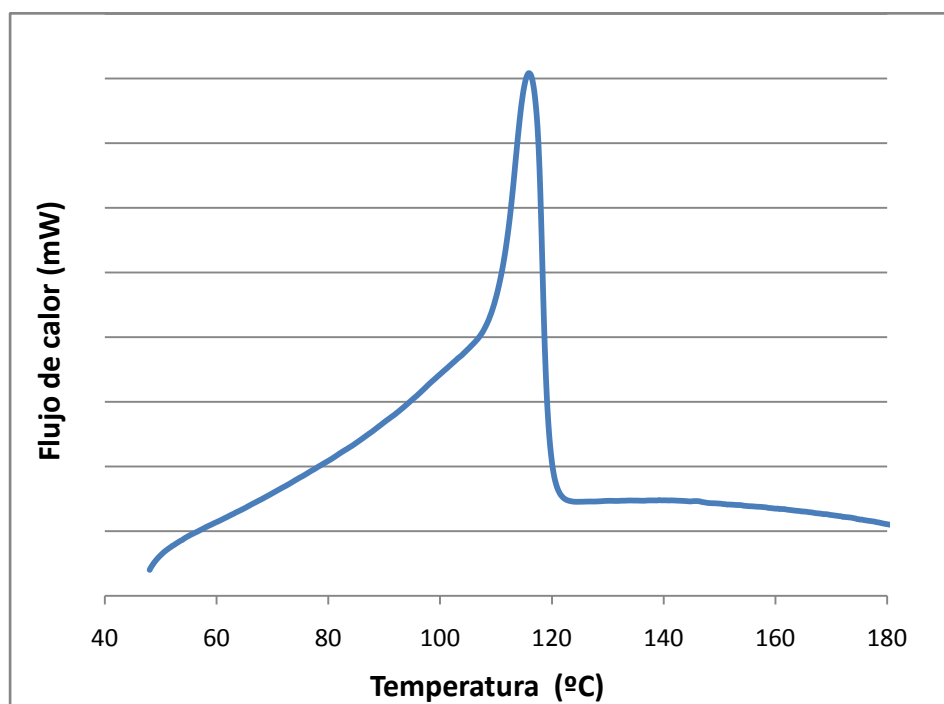


Figura 8. Curva DSC del LDPE.

Del estudio de la curva se pueden obtener dos datos importantes del LDPE:

- Temperatura de fusión: $T_m = 116\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Entalpía de fusión: $\Delta H_f = 89,2\text{ J/g}$

Mediante el picnómetro se obtuvo una densidad promedio del LDPE puro de $0,92 \text{ g/cm}^3$.

3.1.2- Cera parafina

La cera utilizada en la realización del proyecto ha sido suministrada en forma de lentejas por *PANREAC QUIMICA SAU*. De igual modo que hicimos para el LDPE, se caracterizó utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el picnómetro nos determinó su densidad. En la Figura 9 se recoge el termograma obtenido en el ensayo DSC.

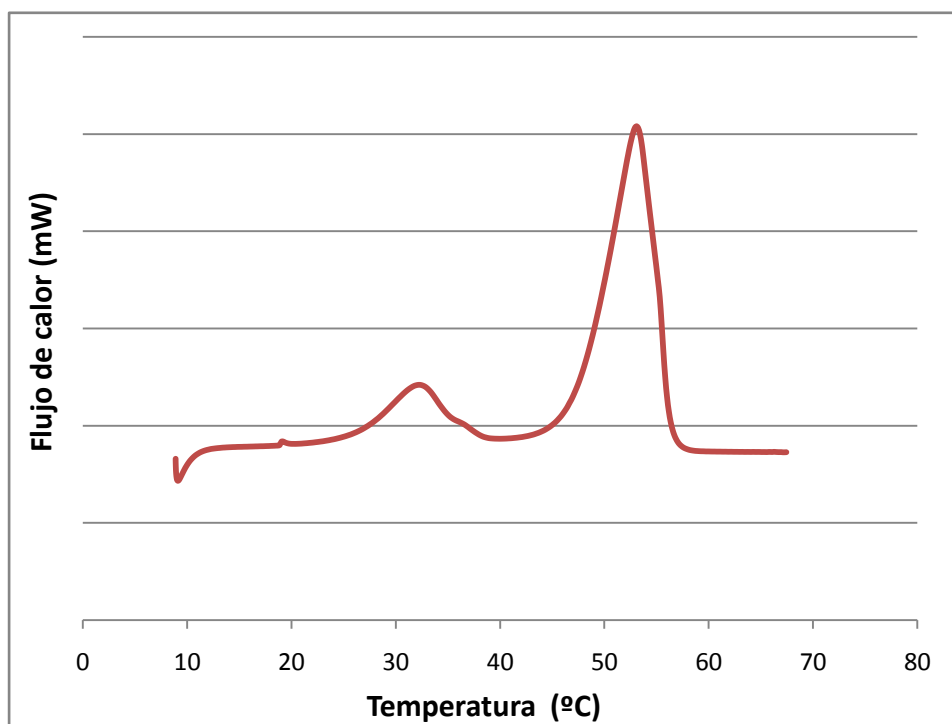


Figura 9. Curva DSC de la cera Panreac.

Como resultado de este ensayo se obtienen las temperaturas de fusión de la cera (T_m) y la entalpía de fusión (ΔH_f) que entra en juego durante dicho proceso.

- Temperatura de fusión: $T_{m1} = 32,3 \text{ °C}$; $T_{m2} = 53,1 \text{ °C}$
- Entalpía de fusión: $\Delta H_f = 185,1 \text{ J/g}$

En el caso de la cera, se aprecia como existe más de una temperatura de fusión. Esto se debe a que la cera es un compuesto bastante heterogéneo formado por varias fracciones que poseen cadenas más largas y más cortas en función de la cantidad de átomos de carbono. Debido a esta diferencia en la longitud de las cadenas de la cera tenemos temperaturas de fusión de la cera a más alta temperatura (cadenas de más longitud) y a más baja temperatura (cadenas de menos longitud). Consideramos más representativo el valor de la temperatura de fusión más alto.

La densidad picnométrica de la cera parafina es $0,91 \text{ g/cm}^3$.

3.1.3- Hidrotalcita (HT)

Los reactivos utilizados para la obtención del sólido laminar tipo hidrotalcita objeto de estudio en el presente trabajo fueron **Hidróxido Sódico** NaOH en lentejas, **Nitrato de Aluminio** $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, **Nitrato de Magnesio** $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y **Carbonato de Sodio** Na_2CO_3 , suministrados todos ellos por *PANREAC QUIMICA SAU*.

La hidrotalcita (HT) empleada en este trabajo se sintetizó mediante coprecipitación o precipitación a pH constante, que es uno de los métodos más usados para la síntesis de sólidos laminares [33]. Consiste en la adición lenta de una **disolución de sales de cationes** divalentes y trivalentes a un reactor que contiene agua o una disolución del anión que se desea incorporar. En nuestro caso se preparó una solución acuosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, con molaridades de 1,5 y 0,5 M, respectivamente. Esta se añadió lentamente a una segunda disolución (**disolución alcalina**) de NaOH y Na_2CO_3 con molaridades de 2,75 y 0,25 M, respectivamente. En este caso el pH de la disolución alcalina era muy alto, alrededor de 13, para asegurarnos la precipitación de los hidróxidos sin necesidad de controlar el pH.

Una vez se adicionó toda la disolución de cationes, dejamos la suspensión en agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Después se procedió a filtrarla, con el fin de quedarnos con el sólido, y a continuación se lavó con agua destilada el material obtenido repetidas veces, como se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Lavado manual de la muestra.

Finalmente el gel blanco obtenido se secó en un horno a 40 °C durante 48 horas para posteriormente molerlo con ayuda de un mortero de ágata y obtener la hidrotalcita en forma de polvo fino, como se aprecia en la Figura 11. Para asegurarnos de que no quedan restos de agua en el material se volvió a introducir el sólido laminar en el interior del horno.



Figura 11. Hidrotalcita en forma de polvo fino.

Por último, antes de adicionar la hidrotalcita a la mezcla polímero/parafina se tamizó para obtener partículas homogéneas de un tamaño determinado, en nuestro caso de 800 μm .

El polvo de hidrotalcita sintetizado previamente se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro de la marca “Philips X’Pert”. La radiación empleada fue la correspondiente a la línea K_{α} del Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El ángulo 2θ barrido fue entre 5 y 70° con un paso de 0.02° . El potencial acelerador se fijó a 40 kV y la intensidad a 40 mA . En la Figura 12 se muestra el difractograma obtenido con la asignación de los máximos de difracción correspondientes al compuesto sintetizado.

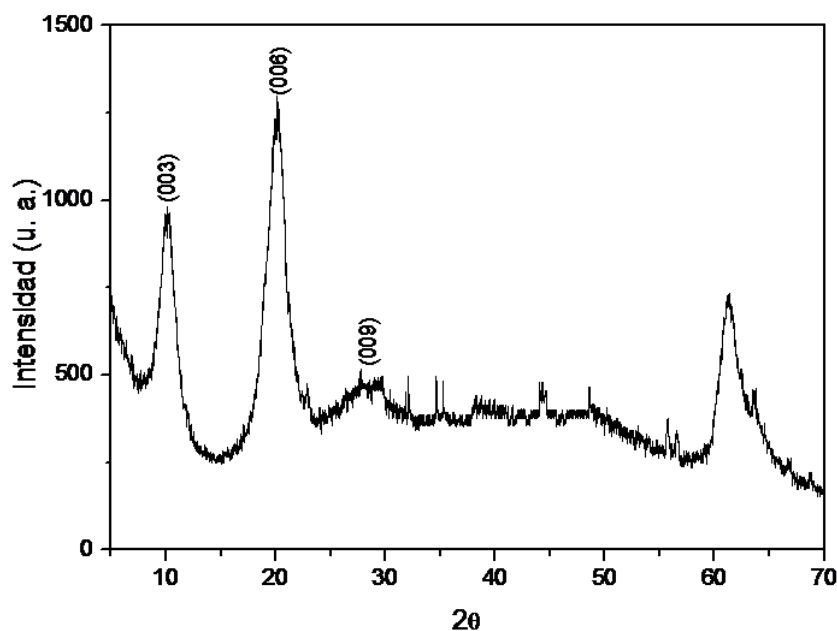


Figura 12. Difractograma correspondiente a la HT.

En el difractograma podemos distinguir entre dos zonas. A bajos ángulos podemos encontrar las reflexiones basales, que nos dan una idea de la distancia interlaminar. Mientras que a ángulos mayores, aproximadamente 60° , encontramos las reflexiones no basales indicativas de la distancia catión – catión en las láminas del material.

En la figura 12, hemos asignado las tres reflexiones basales más importantes la (003), (006) y (009) y a partir de ellas utilizando la ley de Bragg hemos determinado la distancia interlaminar, que en este caso son unos $7,7 \text{ \AA}$, lo que nos indica que el sólido laminar de magnesio y aluminio con carbonato en el espacio interlaminar se obtuvo de modo exitoso.

La densidad promedio obtenida mediante el picnómetro para el sólido laminar fue de $1,95 \text{ g/cm}^3$.

3.2- Métodos

3.2.1- Extrusión

Para realizar la mezcla de nuestro PCM (cera parafina), polímero (LDPE) y el retardante de llama (hidrotalcita) se ha utilizado la extrusora de doble husillo. En un principio, tenemos tanto la parafina como el LDPE, en forma de granza y la hidrotalcita en forma de polvo fino. Las mezclas se realizaron a una temperatura superior a la de fusión del LDPE e inferior a la de descomposición de la cera. La extrusora consta de tres resistencias en serie que se encuentran en su interior, las cuales nos permiten ajustar la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso. Por medio del giro de sus tornillos, a una determinada velocidad, conseguimos la mezcla de los diferentes compuestos. La extrusora utilizada es de la marca "Haake PolyLab System". Se adjunta una foto en la Figura 13.



Figura 13. Extrusora de doble husillo "Haake PolyLab System".

Antes de introducir la mezcla en la extrusora, los materiales se pesaron debidamente para conseguir que estén en las proporciones adecuadas y con el objeto de mezclarlos homogéneamente, se introducen en un agitador de tipo "túrbula".

El tipo de extrusora utilizada ha sido de doble husillo ya que tiene un mejor y más homogéneo mezclado y un mejor empuje que la “extrusora de un husillo” y que la “mezcladora”. Además, el tiempo de residencia de la mezcla dentro de la extrusora a alta temperatura es pequeño lográndose así que no se produzca degradación de los componentes. La velocidad de giro de los husillos ha sido de 40 rpm que es la adecuada para los materiales que estamos utilizando.

Las temperaturas de los termopares, según avanza el material desde su entrada en la extrusora hacia la salida, fueron para todas las mezclas 115, 117 y 120 °C respectivamente. Las temperaturas deben de tener un valor cercano a la temperatura de fusión del LDPE (límite inferior) pero no superior a la temperatura de descomposición de la cera (límite superior) que está en torno a 190°C. Las temperaturas tienen valores crecientes a medida que avanzamos por la extrusora debido a que a medida que aumenta la temperatura va a disminuir la viscosidad. De este modo, conseguimos viscosidades mayores en la entrada de la extrusora y esto provoca que el material en el principio del recorrido de la extrusora empuje al material que existe hacia el final de la misma (que tiene menos viscosidad) y, de esta manera, se favorece el recorrido y el mezclado del material.

Por último, fue necesario durante el proceso pasar dos veces cada mezcla de material por la extrusora, ya que la primera pasada daba como resultado una mezcla heterogénea. Con la segunda pasada se solucionó este problema comprobándose visualmente, Figura 14.



Figura 14. Mezcla de los tres componentes LDPE/cera/HT a la salida de la extrusora.

Con el fin de obtener la proporción adecuada de cada material dentro de la mezcla, a continuación se muestran los cálculos realizados para la muestra que contiene, en peso, **90% LDPE, 10% cera y 1% HT**. Para el resto de las mezclas se procederá de forma análoga:

Queremos que la relación en **peso** entre el LDPE y la cera sea: 90/10. Además, la hidrotalcita queremos que se encuentre en un 1% en peso. Por tanto si preparamos 100g de mezcla, tendremos 99g de LDPE/Cera y 1g de HT.

Obtenemos que son necesarios 89,1 g de LDPE, 9,9 g de cera y 1 g de HT. En la Tabla 5, se muestra las distintas cantidades de cada componente para cada mezcla:

Tabla 5. Cantidad de LDPE/Cera/HT en cada muestra.

LDPE/Cera/HT	m _{LDPE} (g)	m _{cera} (g)	m _{HT} (g)
90/10/0	90,0	10,0	0
90/10/1	89,1	9,9	1,0
90/10/2,5	87,8	9,8	2,5
90/10/5	85,5	9,5	5,0
70/30/0	70,0	30,0	0
70/30/1	69,3	29,7	1,0
70/30/2,5	68,3	29,3	2,5
70/30/5	66,5	28,5	5,0
60/40/0	60,0	40,0	0
60/40/1	59,4	39,6	1,0
60/40/2,5	58,5	39,0	2,5
60/40/5	57,0	38,0	5,0

3.2.2- Medida de la densidad

Para determinar la densidad de todas las mezclas que se han obtenido se utilizó un picnómetro de sólidos. El picnómetro utilizado en el laboratorio es el modelo “Accu Pyc 1330 Gas Pycnometer” de la marca “Micromeritics”, Figura 15. Este picnómetro utiliza gas Helio para su funcionamiento.



Figura 15. Picnómetro “Accu Pyc 1330 Gas Pycnometer”.

Esta medida de la densidad la vamos a utilizar para comprobar la homogeneidad de las mezclas preparadas anteriormente con la extrusora. Además, nos permite determinar si han ocurrido pérdidas de cera durante el proceso de extrusión. Queremos comprobar la diferencia existente entre el valor de la densidad teórica para cada mezcla y el valor de la densidad real (“densidad picnométrica”) que se obtiene con el picnómetro.

3.2.3- Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de las propiedades térmicas de cualquier sustancia tales como la “temperatura de fusión” o la “entalpía de fusión”, que son las que nos interesan en este caso.

El método se basa en la comparación del calor que debe suministrarse o no a una muestra (cápsula que contiene el material) y la referencia (cápsula vacía) para mantener la misma temperatura en ambos recipientes. Habitualmente se utiliza una velocidad controlada, generalmente 10 °C/min.

El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como un cambio de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El resultado del experimento DSC es una curva de flujo calorífico frente a

la temperatura. Para realizar el ensayo DSC (en atmósfera de nitrógeno) se ha utilizado un equipo de la marca “Perkin Elmer” modelo “Diamond DSC”, Figura 16.



Figura 16. Perkin Elmer Diamond DSC con IntraCooler.

El proceso utilizado consta de las siguientes etapas:

1. Calentamiento desde 0 hasta 190 °C a velocidad de 10 °C/min.
2. Mantenimiento de la temperatura a 190 °C durante 2 minutos.
3. Enfriamiento desde 190 hasta 0 °C a velocidad de -10 °C/min.
4. Mantenimiento de la temperatura a 0 °C durante 2 minutos.
5. Calentamiento desde 0 hasta 190 °C a velocidad de 10 °C/min.

En el caso del enfriamiento a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente fue necesaria la utilización del “intracooler”. Para el LDPE las temperaturas cambiaron, partiendo de 20 °C hasta llegar a 200 °C, a la misma velocidad que para el resto de las muestras. En el caso de la cera los barridos se realizaron hasta la temperatura de 70°C. Para la recogida de datos y el posterior análisis de los mismos sólo se va a considerar la quinta etapa de las arriba mencionadas.

3.2.4- Reología

El estudio reológico se llevo a cabo utilizando un reómetro capilar con el que se determino la viscosidad de cada una de las mezclas. De este modo, se observará la variación de la viscosidad dependiendo de la cantidad de cera e hidrotalcita en cada mezcla. Además, se calculará para cada una de las mezclas el valor del índice de flujo, “n”. El reómetro utilizado es el modelo “Rheocap S20” de la marca “Haake”, Figura 17.



Figura 17. Reometro “Rheocap S20”.

Este equipo es un reómetro capilar de pistón, en el cual se rellena un depósito (con forma cilíndrica) con el material del que se desea conocer su viscosidad. Este depósito está conectado a su vez a un capilar de pequeñas dimensiones y de diámetro y longitud conocidos. El material se calienta durante un tiempo a la temperatura adecuada, en nuestro caso a 120 °C para todas las mezclas, de modo que nuestras mezclas siempre van a estar en estado fundido a la hora de hacer el ensayo (condición indispensable para que pueda fluir el material a través del capilar). Es interesante conocer el comportamiento reológico de las mezclas a esta temperatura ya que es la más adecuada para un procesamiento posterior.

Por medio de un pistón, se ejerce presión sobre el material del cilindro para conseguir hacerle fluir a través del capilar (de 1 mm de diámetro y 30 mm de longitud) a distintas velocidades de cizalla, hasta que se vacía el depósito, el cociente $L/D = 30$ nos permite obtener directamente los valores de viscosidad sin necesidad de hacer

correcciones. De los datos obtenidos tendremos un valor distinto de viscosidad para cada velocidad de cizalla (siete velocidades de cizalla distintas), por lo que representando estos datos podremos analizar el comportamiento de las distintas mezclas así como su carácter como material dilatante, newtoniano o pseudoplástico.

El valor de viscosidad se obtiene midiendo la presión a la que está sometido el material por medio de un transductor de presión colocado en el reómetro cerca del capilar. En nuestro caso se eligió un transductor de presión que mide en el intervalo de 0 a 500 bares. El valor de la presión, que es medido de forma continua, puede fluctuar hasta que se alcanza un flujo constante a una velocidad determinada. En ese momento se registra dicha presión. A partir de aquí se van haciendo ensayos a las diferentes velocidades de cizalla seleccionadas.

3.2.5- Compactación en platos calientes

El método de conformado utilizado en el presente proyecto para obtener las piezas con la forma deseada es mediante compactación en platos calientes, en este caso se necesitan hacer unas probetas para los posteriores ensayos de tracción y de combustión. La prensa de platos calientes utilizada en el laboratorio ha sido “Fontune Jumo Imago 5”, Figura 18.



Figura 18. Prensa de platos calientes “Fontune Jumo Imago 5”.

Del mismo modo que en la extrusora, las temperaturas utilizadas en la prensa han de tener un valor cercano a la temperatura de fusión del LDPE (límite inferior) pero no superior a la temperatura de descomposición de la cera (límite superior), que está en torno a 190°C.

En el caso de la compactación de las probetas para el **ensayo de tracción** la temperatura máxima del proceso se varió en función de la cantidad de cera presente en la muestra, tal como se recoge en la Tabla 6. Puesto que para temperaturas inferiores a las de la Tabla 6 no se producía la fusión de todo el LDPE quedando la probeta heterogénea y por el contrario a temperaturas superiores fundía demasiado el material apareciendo pequeñas burbujas de aire en la probeta al sacarla del molde. Este proceso se repitió tantas veces como probetas se necesitaron para su análisis posterior.

Tabla 6. Temperatura máxima de compactación de las probetas para el ensayo de tracción.

LDPE/cera/HT	Temperatura (°C)
100/0/0	118
90/10/0 90/10/1 90/10/2,5 90/10/5	115
70/30/0 70/30/1 70/30/2,5 70/30/5	112
60/40/0 60/40/1 60/40/2,5 60/40/5	110

En nuestro caso particular la prensa de platos calientes se programó con los siguientes valores de presión y temperatura para fabricar cada una de las probetas:

- Presión de 45 kN durante los 16,5 minutos que dura la compactación.
- Compactación a la temperatura máxima de cada muestra durante 3 minutos y 25 segundos.
- Refrigeración con agua durante 13 minutos.
- Refrigeración con aire durante 5 segundos.

A continuación en la Figura 19, se detalla el tipo de molde utilizada y sus medidas aproximadas. Su espesor es de aproximadamente 2,95 mm:

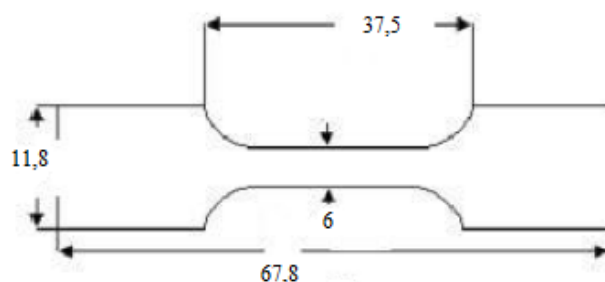


Figura 19. Acotación del molde para el ensayo de tracción (mm).

Por otro lado para la compactación de las probetas necesarias para el **ensayo de combustión**, aumentaron unos grados las temperaturas máximas de procesado, Tabla 7, en comparación con las utilizadas para obtener las probetas de tracción. Esto se debe a que un aumento en el volumen de la probeta requiere una mayor temperatura y/o tiempo de compactación. Este proceso se repitió hasta conseguir como mínimo dos probetas de cada muestra totalmente homogéneas.

Tabla 7. Temperatura máxima de compactación de las placas para el ensayo de combustión.

LDPE/cera/HT	Temperatura (°C)
100/0/0	120
90/10/0 90/10/1 90/10/2,5 90/10/5	118
70/30/0 70/30/1 70/30/2,5 70/30/5	117
60/40/0 60/40/1 60/40/2,5 60/40/5	115

Para el procesado de dichas probetas los tiempos de programación de la prensa de platos calientes fueron:

- Presión de 45 kN durante los 23,5 minutos que dura la compactación.
- Compactación a la temperatura máxima de cada muestra durante 5 minutos y 25 segundos.
- Refrigeración con agua durante 18 minutos.
- Refrigeración con aire durante 5 segundos.

Las probetas que se prepararon para el ensayo de combustión tienen unas medidas de 100 x 100 mm y un espesor de aproximadamente 2,95 mm.

3.2.6- Ensayo de tracción

Para determinar las propiedades mecánicas de las mezclas preparadas se llevaron a cabo los ensayos de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-1. Para realizar el ensayo de tracción se ha utilizado el modelo "AG-1" de la marca "Shimadzu", Figura 20.



Figura 20. Máquina universal de ensayos "Shimadzu AG-1".

Para la realización de este ensayo, la probeta se amordaza por sus extremos a las fijaciones de la célula a utilizar, en nuestro caso se trata de una célula de carga de 5 kN. Introduciendo previamente las dimensiones de cada una de las probetas a analizar, estas comienzan a deformarse a una velocidad programada de 50 mm/min. Por tanto, el ensayo de tracción consiste en someter una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la probeta.

Los datos que suministra el ensayo son **fuerza** en kN y **desplazamiento** en mm. Para un posterior análisis es necesario exportar los resultados obtenidos anteriormente y transformarlos en la información deseada, **tensión** en MPa y **deformación** en tanto por uno. Para obtener dicha información hemos utilizado las siguientes fórmulas:

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{F \text{ (kN)} \cdot 1000}{\text{Área (mm}^2\text{)}} = \frac{F \text{ (kN)} \cdot 1000}{\text{Espesor (mm)} \cdot \text{Anchura (mm)}}$$

$$\varepsilon = \frac{L_{\text{final}} \text{ (mm)} - L_{\text{inicial}} \text{ (mm)}}{L_{\text{inicial}} \text{ (mm)}} = \frac{\Delta L \text{ (mm)}}{L_{\text{inicial}} \text{ (mm)}}$$

3.2.7- Ensayo de combustión

El calorímetro cónico ha sido ampliamente utilizado en la evaluación del proceso de inflamación de los polímeros. La técnica es particularmente útil para medir la tasa de liberación de calor (HRR), el calor total liberado (THR), la temperatura de ignición (TTI), la emisión de humos (SEA - área específica de extinción) y el promedio de CO y CO₂ liberados, que representan los parámetros más importantes para determinar el comportamiento frente al fuego.

Los ensayos de fuego se realizaron en un calorímetro cónico de FIRE TESTING TECHNOLOGY LTD y aplicando un flujo de calor de 50kW/m². La tasa de liberación de calor, la pérdida de masa y el área específica de extinción se obtuvieron utilizando software en línea. Estos ensayos se están llevando a cabo en el Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI) de Porto (Portugal).

Capítulo 4- Resultados

4.1- Densidad

Partiendo de los valores conocidos de densidad de LDPE, cera parafina e hidrotalcita, todos ellos en estado puro, vamos a calcular a continuación los valores teóricos de densidad de las distintas muestras, utilizando la regla de las mezclas como se muestra a continuación.

- Cálculos realizados para comparar la densidad teórica con la densidad real medida en el picnómetro:

Se toma como ejemplo la mezcla que contiene, en peso, **90% LDPE, 10% cera y 1% HT**. Para el resto de las mezclas se procederá de forma análoga. La regla de las mezclas se plantea en fracciones en volumen:

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{V_{\text{LDPE}} \cdot \rho_{\text{LDPE}} + V_{\text{cera}} \cdot \rho_{\text{cera}} + V_{\text{HT}} \cdot \rho_{\text{HT}}}{V_{\text{Total}}}$$

Para nuestro caso obtenemos sustituyendo los valores adecuados de masa y densidad:

$$V_{\text{LDPE}} = \frac{m_{\text{LDPE}}}{\rho_{\text{LDPE}}} = 96,85 \text{ cm}^3 ; \quad V_{\text{cera}} = \frac{m_{\text{cera}}}{\rho_{\text{cera}}} = 10,88 \text{ cm}^3 ; \quad V_{\text{HT}} = \frac{m_{\text{HT}}}{\rho_{\text{HT}}} = 0,51 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{96,85 \cdot 0,92 + 10,88 \cdot 0,91 + 0,51 \cdot 1,95}{108,24} = 0,924 \text{ g/cm}^3$$

Análogamente sustituyendo los datos de masa calculados anteriormente en la Tabla 5, mediante la regla de las mezclas, calculamos el valor teórico del resto de muestras. A continuación en la Tabla 8 se indican dichas densidades teóricas y las densidades reales, obtenidas mediante el picnómetro después de realizar tres medidas de densidad de distintos lotes de muestra. La máxima desviación estándar, de las tres medidas picnométricas realizadas para cada muestra, es de $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ lo que nos indica una buena homogeneidad de las mezclas.

Tabla 8. Valores teóricos y reales de densidad para las mezclas.

LDPE/Cera/HT	$\rho_{\text{teórica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{real}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
100/0/0	0,920	0,920
90/10 /0	0,919	0,921
90/10/1	0,924	0,926
90/10/2,5	0,931	0,933
90/10/5	0,944	0,948
70/30 /0	0,917	0,920
70/30/1	0,922	0,925
70/30/2,5	0,929	0,936
70/30/5	0,942	0,949
60/40 /0	0,916	0,919
60/40/1	0,921	0,922
60/40/2,5	0,928	0,933
60/40/5	0,941	0,949
0/100/0	0,911	0,911

Según vemos en la tabla podemos afirmar que a medida que aumenta el contenido en hidrotalcita en cada una de las mezclas aumenta su densidad, puesto que la hidrotalcita tiene una densidad superior a las del LDPE y la cera parafina.

Por otro lado podemos apreciar como para los compuestos con un mismo porcentaje de hidrotalcita, los valores de densidad no varían significativamente para diferentes proporciones de LDPE/cera, esto es debido a que las densidades del LDPE puro y la parafina pura son muy parecidas entre sí.

En la Figura 21 podemos observar de forma gráfica cómo varían las densidades teóricas y reales de cada mezcla a medida que aumentamos el porcentaje en cera para un mismo contenido en hidrotalcita fijo.

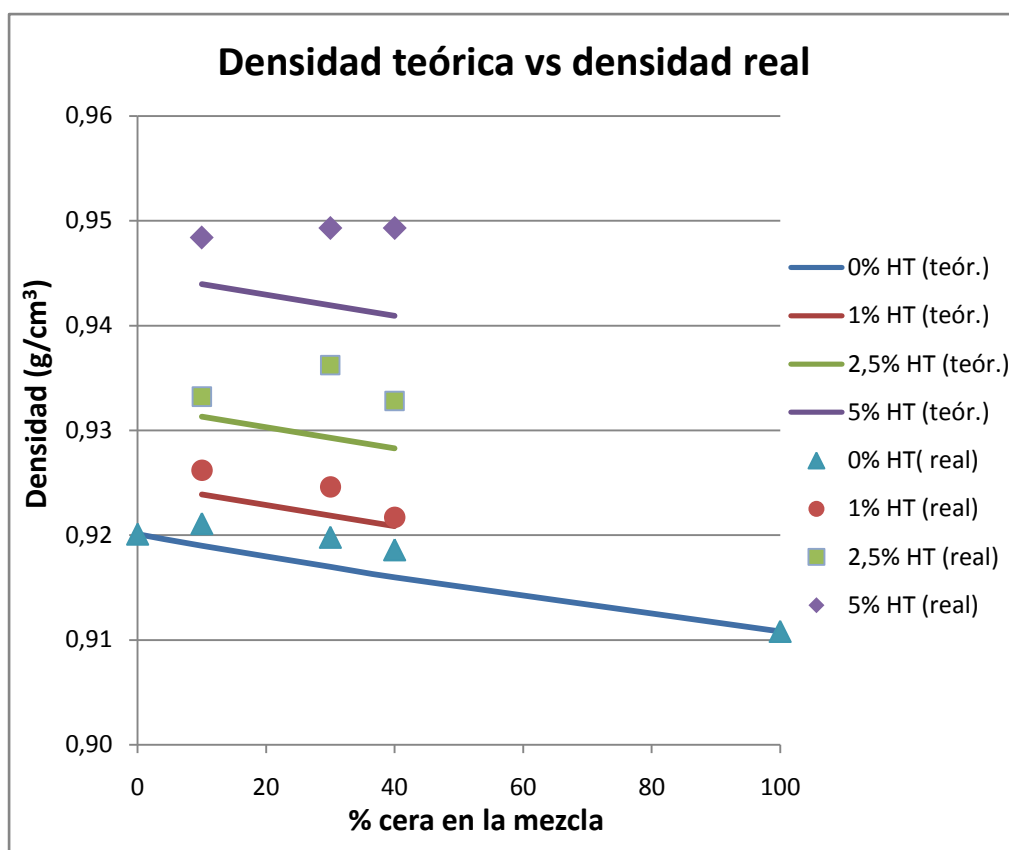


Figura 21. Comparativa entre la densidad teórica y real para todas las mezclas.

A continuación se calcula el porcentaje de desviación de cada una de las mezclas a la luz de los datos aportados por la diferencia de densidades teóricas y picnométricas. Estos valores dan idea de lo lejos que está dicha mezcla de los valores de porcentaje en peso de cada uno de sus componentes.

Para el cálculo de dicha desviación se utiliza la siguiente expresión en cada una de las mezclas:

$$\% \text{ desviación} = \frac{\rho_{\text{teórica}} - \rho_{\text{picnométrica}}}{\rho_{\text{picnométrica}}} \cdot 100$$

En la tabla 9 se muestran las desviaciones en cada una de las muestras:

Tabla 9. Desviaciones porcentuales entre densidades teóricas y picnométricas.

LDPE/Cera/HT	Desviación (%)
90/10 /0	-0,23
90/10/1	-0,25
90/10/2,5	-0,20
90/10/5	-0,47
70/30 /0	-0,31
70/30/1	-0,30
70/30/2,5	-0,74
70/30/5	-0,78
60/40 /0	-0,29
60/40/1	-0,09
60/40/2,5	-0,48
60/40/5	-0,88

Observando los resultados obtenidos podemos decir que el porcentaje de desviación cometido en cada una de las mezclas observando sus densidades es lo suficientemente pequeño como para concluir que no afectará al resto de cálculos, observaciones y conclusiones hechas durante el estudio.

Como puede observarse, dicha desviación nunca supera el 1%. Siendo más pequeña cuanto menos porcentaje de cera tiene nuestra mezcla. Este valor bajo de la desviación nos hace ver que no ha habido pérdida de ninguno de los componentes durante la preparación de las mezclas. Si el valor de la densidad picnométrica fuese mayor que el de la densidad teórica (siendo, por tanto, la desviación de signo negativo) sería indicativo de que hemos perdido parte de la cera durante la realización de la mezcla y, por tanto, existe más cantidad de polietileno o hidrotalcita (de mayor densidad que la cera) del que debería existir. La desviación por lo general también vemos que aumenta conforme crece el contenido de hidrotalcita, esto se puede deber a que el sólido laminar es muy higroscópico y puede absorber agua en cualquier momento de su manipulación, modificando así su densidad.

4.2- Calorimetría diferencial de barrido

El comportamiento térmico de las mezclas se evaluó mediante DSC. Con el fin de poder apreciar mejor dichas propiedades, se ha decidido a separar las curvas en dos grupos para poder analizar el efecto que provoca por un lado, el contenido en cera y por otro el contenido en hidrotalcita de las muestras.

A continuación, vamos a estudiar el efecto que tiene el contenido en cera de las distintas muestras sobre las temperaturas y las entalpías de fusión tanto del LDPE como de la cera. En las Figuras 22 y 23 podemos observar las curvas flujo de calor (mW) frente a temperatura (°C) para las diferentes mezclas con un 0 y 5 % de hidrotalcita fijo, respectivamente. Para el resto de las mezclas se procederá de forma análoga.

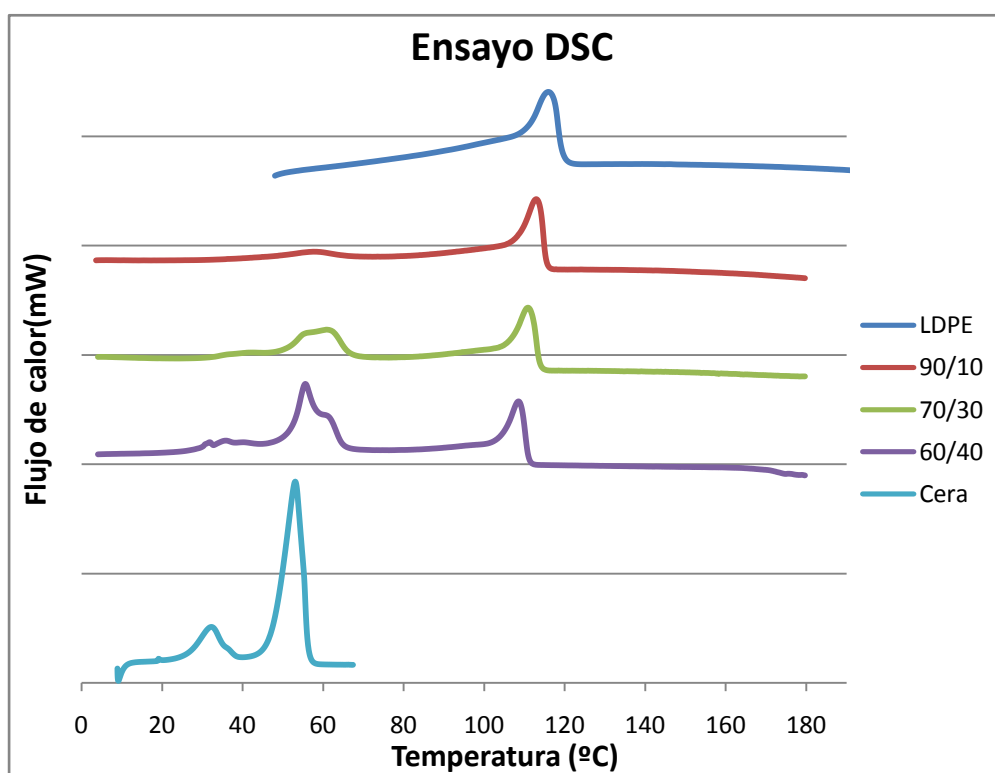


Figura 22. Termogramas de calentamiento para mezclas con un 0% de hidrotalcita

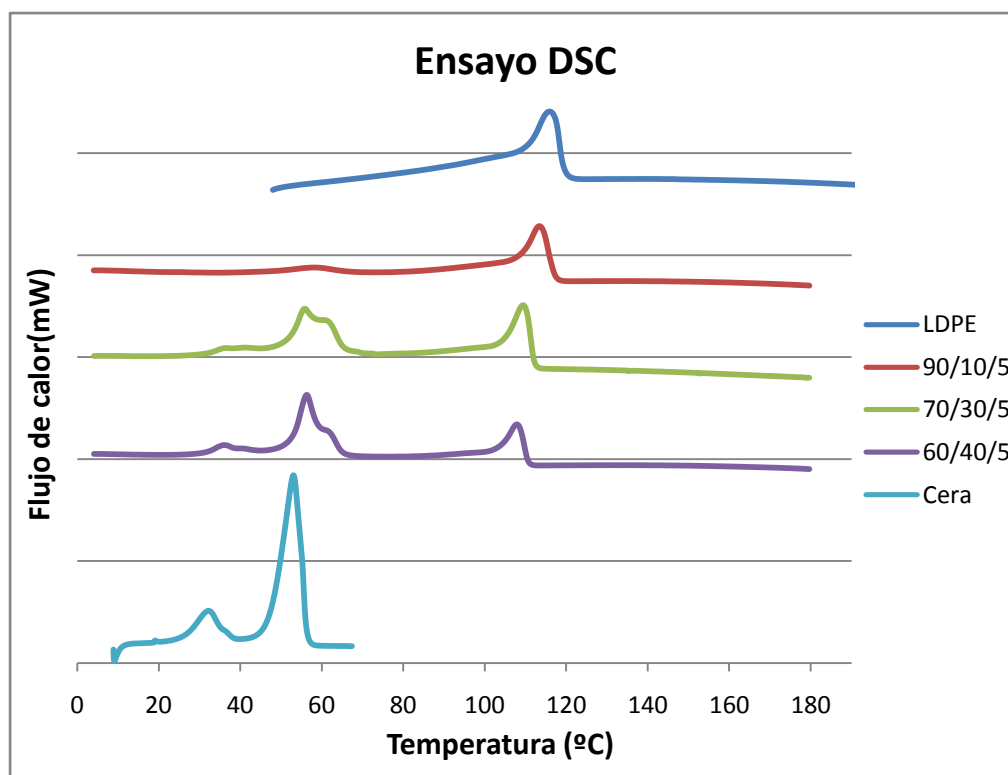


Figura 23. Termogramas de calentamiento para mezclas con un 5% de hidrotalcita.

Si comparamos los compuestos puros, tanto LDPE como la cera parafina, observamos que en el caso del polietileno tenemos un pico a la temperatura de 116 °C mientras que en el caso de la cera pura vamos a encontrar dos picos en el termograma, probablemente debidos a que en la cera encontramos cadenas de distinta longitud. Los picos aparecen a 32,3 y 53,1 °C. La entalpía puesta en juego durante la fusión de la cera es mayor que la del LDPE puro, debido a que la cera es el PCM y tiene, como característica principal, un alto valor del calor de cambio de fase.

Observando las curvas DSC de todas las mezclas vemos que se pueden diferenciar dos tipos de mezclas atendiendo al número de picos de fusión que tienen. En este caso podemos ver que cuanto mayor es el contenido en cera de la muestra encontramos en su curva dos picos significativos, el pico de fusión a baja temperatura hace referencia a la fusión de la parafina y el pico a alta temperatura nos muestra la fusión del polietileno. Estas mezclas, al tener una cantidad bastante apreciable de parafina, muestran ambos picos de fusión ya que es apreciable la fusión de la cera, como ocurre para las muestras con un 30 y 40 % de cera. Sin embargo, para las curvas con un 10% de cera observamos que este primer pico de fusión de la parafina deja de ser tan significativo. En este caso, el pico que muestran sólo nos hace ver la temperatura de fusión del LDPE.

Para analizar el efecto que tiene el contenido de hidrotalcita en las propiedades térmicas, comparamos aquellas curvas que tienen un mismo % de LDPE/cera variando su contenido en hidrotalcita. A modo de ejemplo se muestran las Figuras 24 y 25.

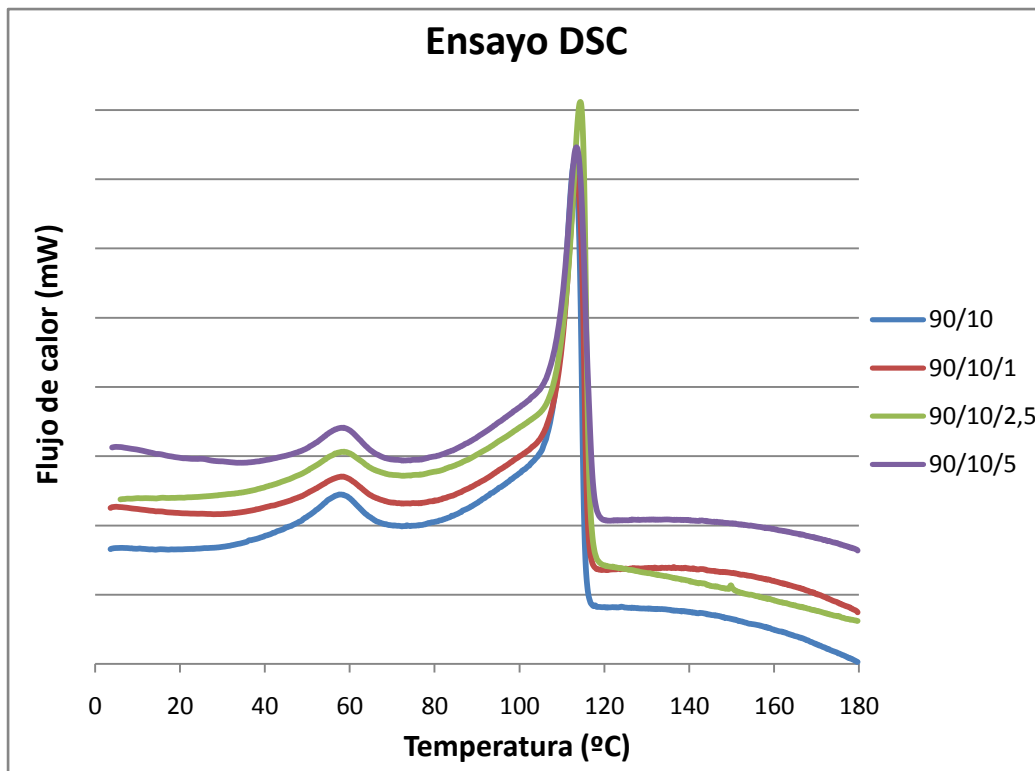


Figura 24. Termograma de calentamiento para mezclas con un % 90/10 LDPE/cera.

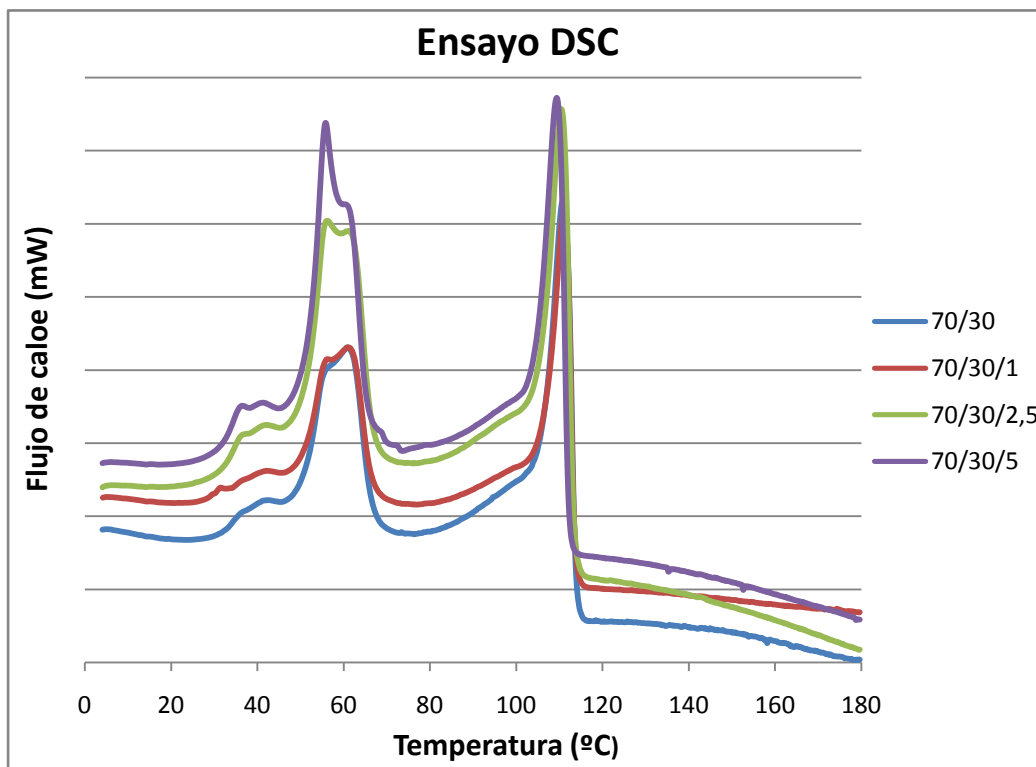


Figura 25. Termograma de calentamiento para mezclas con un % 70/30 LDPE/cera.

Como podemos observar no se aprecia en las curvas ningún cambio significativo a medida que aumenta el contenido de hidrotalcita en las muestras, esto podría ser debido a que las cantidades que se adicionan de este sólido son muy pequeñas en comparación con el porcentaje de LDPE/Cera.

A continuación, se muestran las Tablas 10 y 11 donde se indica la temperatura de fusión (T_f en $^{\circ}\text{C}$) y la entalpía que se pone en juego (ΔH_f en J/g de muestra y en J/g de LDPE y cera, respectivamente) durante la fusión tanto del LDPE como de la cera parafina. Además, se ha calculado el porcentaje de cristalinidad del polímero en base al dato teórico de entalpía de fusión del mismo cuando es 100% cristalino (293,6 J/g [34]).

Tabla 10. Temperatura, entalpía de fusión y cristalinidad del **LDPE**.

LDPE/Cera/HT	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g muestra)	ΔH_f (J/g _{LDPE})	Cristalinidad (%)
100/0/0	116	89	89	30
90/10/0	113	68	75	26
70/30/0	111	52	74	25
60/40/0	109	44	73	25
90/10/1	113	67	75	26
70/30/1	111	51	74	25
60/40/1	108	38	64	22
90/10/2,5	114	70	80	27
70/30/2,5	111	49	72	25
60/40/2,5	109	41	69	24
90/10/5	113	64	75	26
70/30/5	109	48	73	25
60/40/5	108	38	66	23

Tabla 11. Temperatura, entalpía de fusión de la **parafina**.

LDPE/Cera/HT	T_f (°C)	ΔH_f (J/g muestra)	ΔH_f (J/g Cera)
0/100/0	53	185	185
90/10/0	58	7	72
70/30/0	57	35	117
60/40/0	56	58	145
90/10/1	58	6	58
70/30/1	56	34	115
60/40/1	57	72	183
90/10/2,5	58	6	61
70/30/2,5	56	42	143
60/40/2,5	57	57	146
90/10/5	59	5	54
70/30/5	56	45	158
60/40/5	56	60	157

A partir de estas tablas podemos observar varios fenómenos:

Por un lado como ya podíamos deducir de las gráficas anteriores, la Tabla 10 nos sirve para confirmar que a medida que aumentamos el contenido de cera en las muestras se produce una disminución de la temperatura de fusión del LDPE, independientemente del contenido en hidrotalcita. Este hecho es ocasionado por el denominado “efecto diluyente” [35] de la cera sobre el polietileno. Durante el proceso de fusión del polietileno, cuando éste se encuentra junto a la parafina, que ya está en fase líquida, la cera va a penetrar en las zonas amorfas del polietileno actuando como disolvente y disminuyendo así su temperatura de fusión. En el caso menos favorable sólo se produce una disminución de 8 °C en la temperatura de fusión del polímero, que como se comentó previamente, actúa de soporte del PCM.

Otro dato importante que puede extraerse de la Tabla 10 es que a medida que aumentamos el contenido en cera en la muestra disminuye la entalpía de fusión del LDPE (J/g muestra) debido al menor contenido de polímero en la muestra. En cambio, si consideramos la entalpía de fusión únicamente del polietileno (J/g LDPE) vemos como no disminuye de manera notable y se mantiene, además, en un valor cercano al que tiene el LDPE puro. Resultados similares se encuentran en trabajos realizados con mezclas de polietileno de alta densidad y polipropileno con ceras [36], [37].

Observando los datos de cristalinidad del LDPE para las distintas mezclas se puede afirmar que no existe una variación notable de este parámetro a medida que aumenta el contenido en cera e hidrotalcita de la mezcla. Este hecho es un indicativo de que no existe cocrystalización entre el polímero y la cera, ambos constituyentes de la mezcla.

Por último, cabe destacar como ya veíamos anteriormente en las gráficas, que el contenido de hidrotalcita no tiene un efecto significativo sobre la temperatura y entalpía de fusión del LDPE, siendo muy pequeña la desviación sufrida.

Por otro lado, de la Tabla 11 se destaca un segundo fenómeno relativo a la cera. Se observa, es una leve desviación de la temperatura de fusión de la cera en las mezclas a medida que aumentamos en el contenido en parafina de las mismas. El valor de temperatura de fusión de la cera pura es menor que el valor de la fusión de la cera cuando se encuentra mezclada con polietileno e hidrotalcita. Este hecho determina la futura temperatura de aplicación del PCM.

La cera parafina posee una entalpía de fusión de 185 J/g, sin embargo en las mezclas este valor se reduce considerablemente. En las mezclas que contienen un 10 % en peso de cera es donde se aprecia con claridad este efecto. Este hecho sugiere que la cera podría cocrystalizar con el polímero (hecho que se ha descartado anteriormente) o entrar a formar parte de la región amorfa del mismo, viéndose así modificada su entalpía de fusión. En cualquier caso, las mezclas con elevados contenidos de cera siguen mostrando entalpías de fusión de la cera adecuadas para su aplicación.

4.3- Reología

El estudio reológico se ha realizado para el LDPE puro así como para las distintas mezclas, a una temperatura de 120 °C. Las medidas de viscosidad se realizaron en el intervalo de velocidades de cizalla de 100 a y 10000 s⁻¹.

A continuación vamos a estudiar el efecto que tiene el contenido en cera de las distintas mezclas sobre la viscosidad. A modo de ejemplo, en la Figura 26 y 27, se recogen las curvas viscosidad (Pa·s) frente a velocidad de cizalla (s⁻¹) de las muestras con un contenido en hidrotalcita del 0 y 5 % en peso, respectivamente. Para el resto de mezclas se procederá de forma análoga.

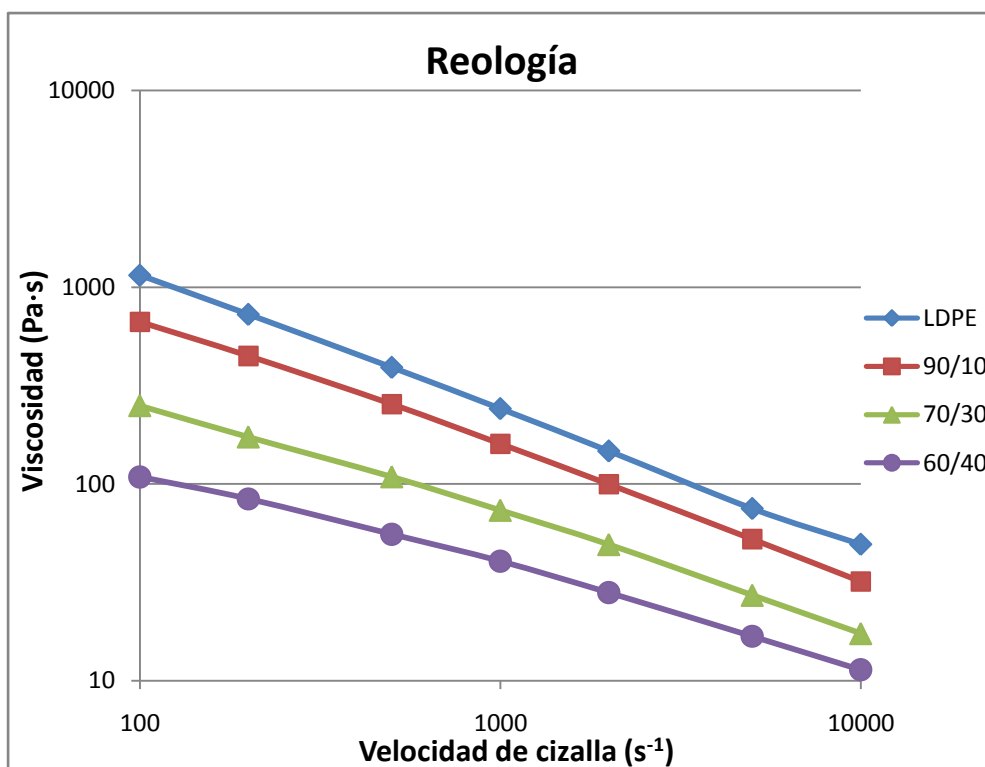


Figura 26. Viscosidad frente a velocidad de cizalla para mezclas con un 0% de HT a 120 °C.

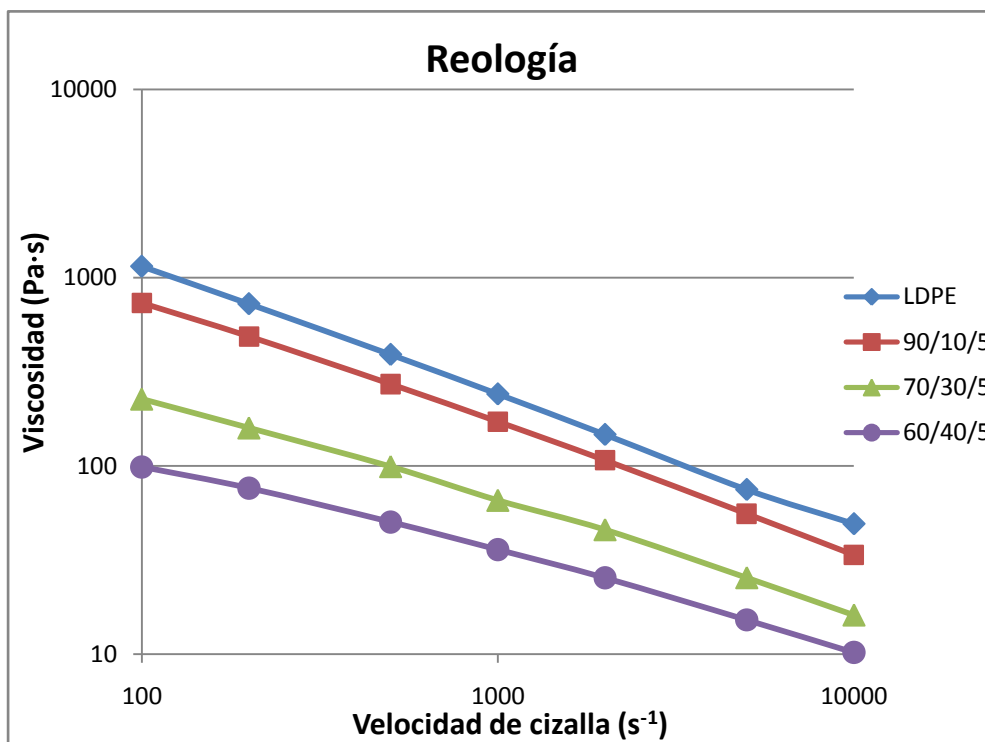


Figura 27. Viscosidad frente a velocidad de cizalla para mezclas con un 5% de HT a 120 °C.

Como podemos observar conforme se aumenta la velocidad de cizalla a una temperatura dada, la viscosidad disminuye debido a una orientación de las cadenas y un reordenamiento con el flujo. Por lo que podemos afirmar que todas nuestras mezclas tienen un carácter pseudoplástico, debido al mayor contenido de LDPE en las muestras.

Por otro lado, se puede ver como a medida que aumenta el contenido en cera de las muestras disminuye su viscosidad para cada una de las velocidades de cizalla, independientemente de la cantidad de hidrotalcita presente en la mezcla. Esto se debe a que la parafina es un plastificante del polietileno, y las moléculas de ésta actúan aumentando el espacio entre las cadenas del polímero lo que provoca una disminución de la viscosidad.

En este caso se estudia el efecto que tiene el contenido de hidrotalcita en la viscosidad de las muestras a distintas velocidades de cizalla. Observando las gráficas anteriores podemos intuir que la hidrotalcita no tendrá un efecto significativo en la viscosidad de la mezcla, a modo de ejemplo en la Figura 28, se recoge el caso para un porcentaje en peso de 90/10 LDPE/cera y distintos porcentajes de hidrotalcita.

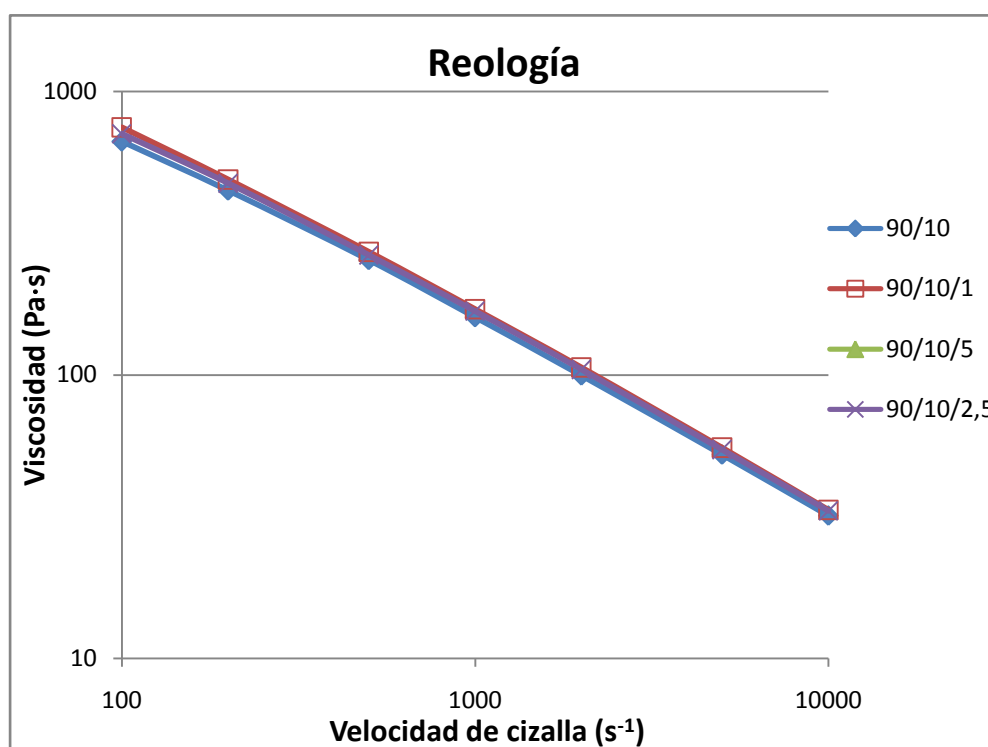


Figura 28. Viscosidad frente a velocidad de cizalla de la mezcla 90/10 LDPE/cera con diferentes contenidos de HT a 120 °C.

No se aprecia una gran diferencia entre los valores de viscosidad según aumentamos el contenido en hidrotalcita de las muestras, esto puede deberse tanto, a que la cantidad de hidrotalcita que añadimos es muy pequeña en comparación con el porcentaje de LDPE/cera, como, a una dispersión homogénea del sólido laminar en la mezcla, de modo que éste no interfiere en las propiedades reológicas de la mezcla. Este hecho, va a ser aplicable al resto de las mezclas con contenido en peso de 70/30 y 60/40 LDPE/cera.

El parámetro **índice de flujo (n)** nos da una idea del carácter pseudoplástico que tiene nuestro material en estado fundido. Basándonos en la curva del logaritmo de la viscosidad frente al logaritmo de la velocidad de cizalla podemos obtener el índice de flujo “n” para el polietileno de baja densidad puro y para todas las mezclas LDPE/Cera/HT.

Realizando el ajuste de la “Ley de potencias” de Ostwald y De Waele, en la zona de la curva de flujo donde existe una dependencia lineal:

$$\eta = k \cdot \gamma^{n-1}$$

Tomando logaritmos a ambos lados de la ecuación:

$$\begin{aligned}\log(\eta) &= \log(k \cdot \gamma^{n-1}) \rightarrow \log(\eta) = \log(k) + \log(\gamma^{n-1}) \\ &\rightarrow \log(\eta) = \log(k) + (n - 1) \cdot \log(\gamma)\end{aligned}$$

Por tanto, la pendiente de la curva logaritmo de la viscosidad (η) frente al logaritmo de la velocidad de cizalla (γ) va a ser igual a:

$$pte = n - 1$$

Para todas las gráficas se tomará el intervalo lineal que abarca de 500 a 2000 s⁻¹ como intervalo de estudio. A modo de ejemplo, en la Figura 29 y 30 se muestran las curvas de logaritmo de la viscosidad frente al logaritmo de la velocidad de cizalla para las mezclas con un 0 y 1 % en peso de hidrotalcita respectivamente.

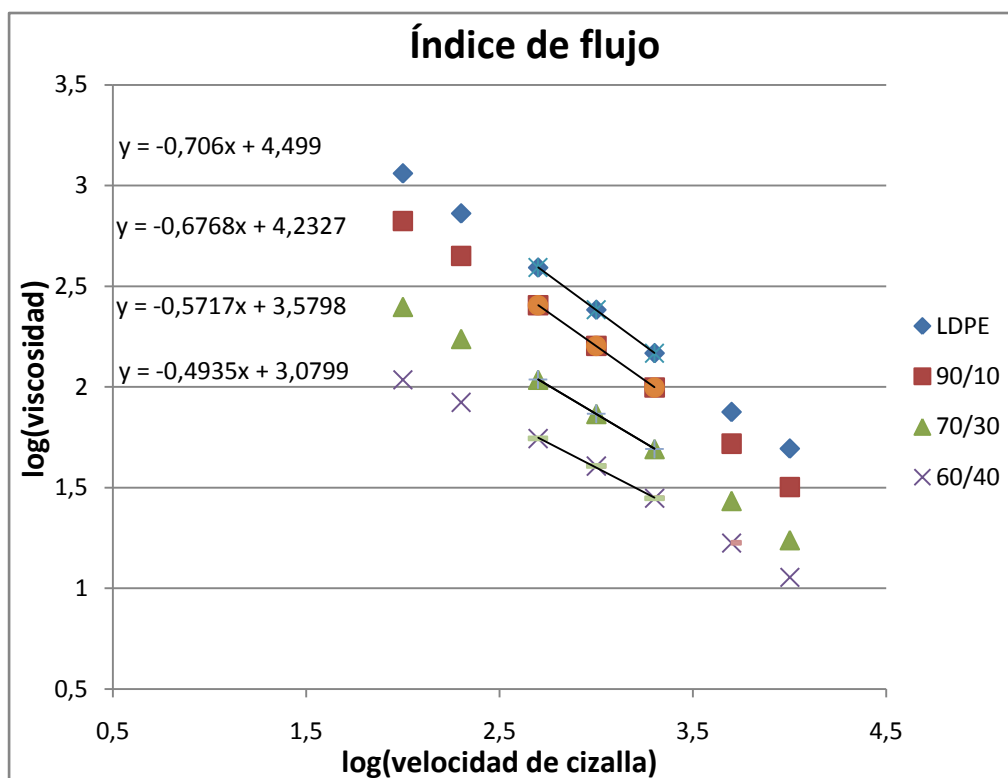


Figura 29. Log (viscosidad) frente al log (velocidad de cizalla) para 0% HT.

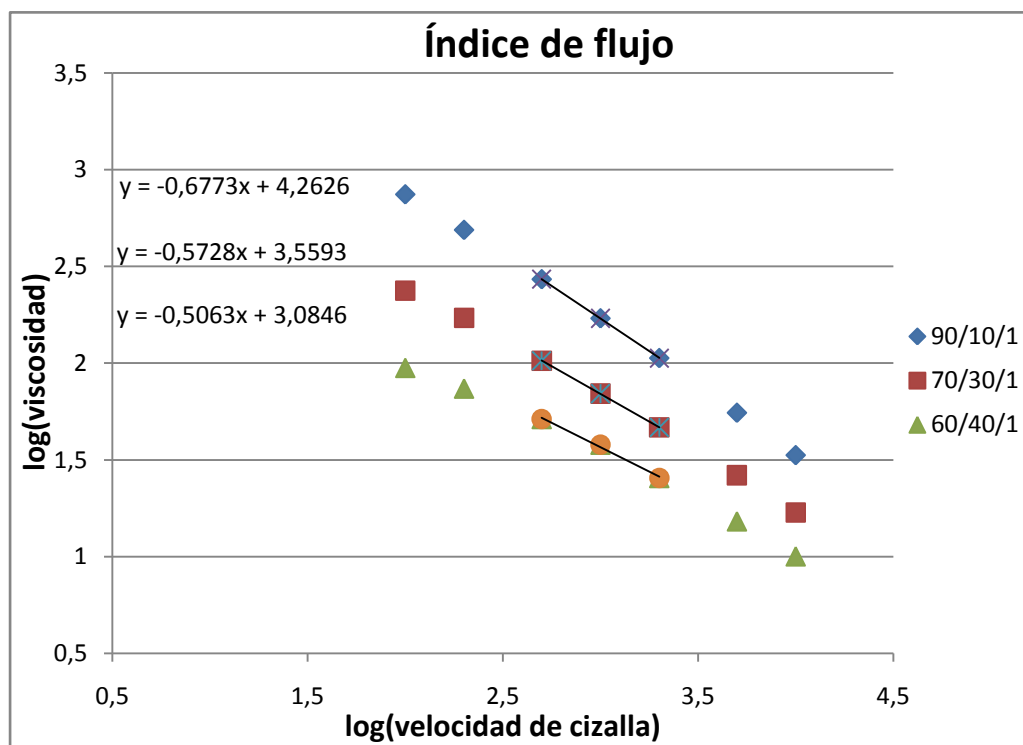


Figura 30. Log (viscosidad) frente al log (velocidad de cizalla) para 1% HT.

En la Tabla 12, podemos observar como varía el índice de flujo (n) conforme vamos aumentando el contenido de cera e hidrotalcita para las distintas mezclas:

Tabla 12. Variación del índice de flujo en cada mezcla.

LDPE/Cera/HT	Índice de flujo(n)
100/0/0	0,29
90/10/0	0,32
70/30/0	0,43
60/40/0	0,51
90/10/1	0,32
70/30/1	0,43
60/40/1	0,49
90/10/2,5	0,33
70/30/2,5	0,43
60/40/2,5	0,48
90/10/5	0,33
70/30/5	0,44
60/40/5	0,51

Como se puede apreciar, a medida que aumenta el contenido de cera en la muestra el exponente “n” de la ley de potencias aumenta de manera que éste tiende a acercarse al valor de la parafina pura, es decir, disminuyendo el carácter pseudoplástico para aproximarse al newtoniano. La presencia de cera hace que haya una mayor proporcionalidad entre la velocidad de cizalla y el esfuerzo. Al haber mayor cantidad de cera, que actúa como plastificante, la fricción entre las cadenas disminuye y la respuesta ante la velocidad de cizalla es más inmediata disminuyendo el carácter pseudoplástico. De este modo, cuanto más pequeño sea este parámetro más carácter pseudoplástico tendrá la mezcla.

En cuanto al efecto del contenido de hidrotalcita sobre el índice de flujo, como se vio anteriormente, el hecho de tener una buena dispersión en la mezcla y/o una proporción en peso tan pequeña, hace que tampoco tenga efectos significativos sobre dicho parámetro “n”.

4.4- Ensayo de tracción

Para el estudio de las propiedades mecánicas de las mezclas se realizó el ensayo de tracción. Para cada muestra se han realizado cuatro medidas (con cuatro probetas distintas) con el fin de asegurarnos de que los datos obtenidos fueran realmente fiables y no se debían a ningún defecto o situación excepcional de cualquiera de nuestras probetas. En este caso también vamos a separar las curvas en dos grupos para poder analizar el efecto que provoca por un lado, el contenido en cera y por otro el contenido en hidrotalcita de las muestras.

Con el objeto de estudiar el efecto de la cera en las muestras, en las Figuras 31 y 32 se muestran las curvas tensión (MPa) frente a deformación para las distintas mezclas con un contenido en hidrotalcita del 0 y 2,5 % respectivamente. Para el resto de las mezclas se procederá de forma análoga.

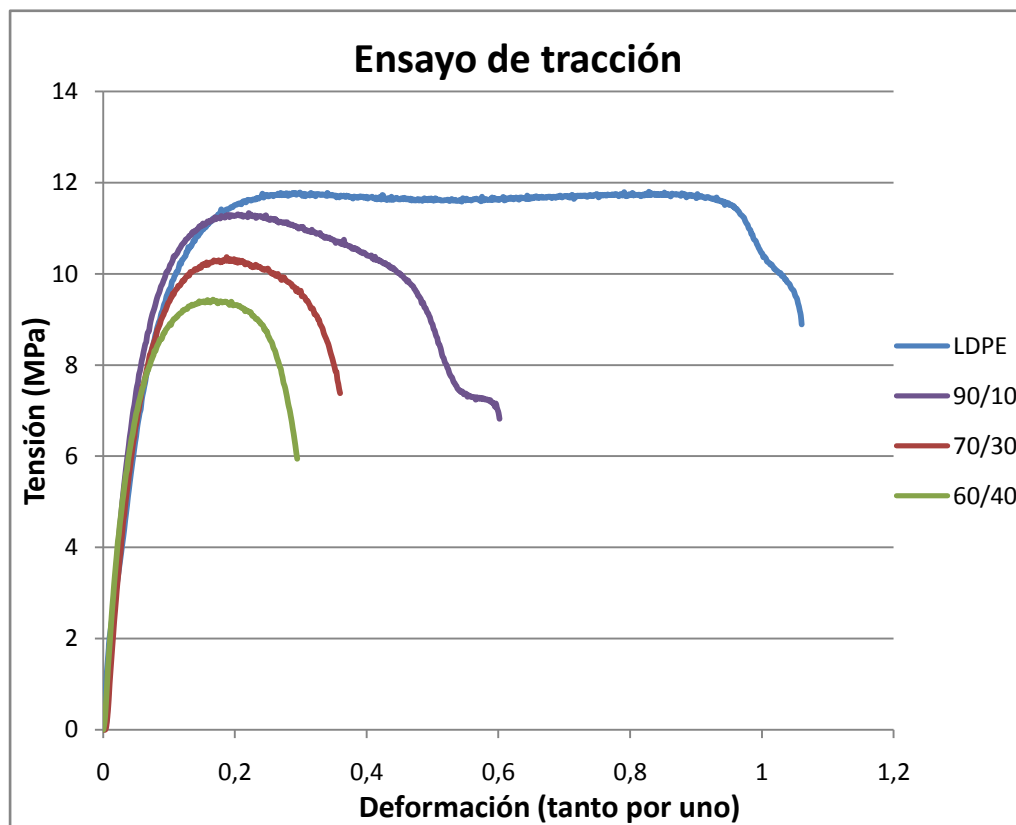


Figura 31. Ensayo de tracción para un 0% de hidrotalcita.

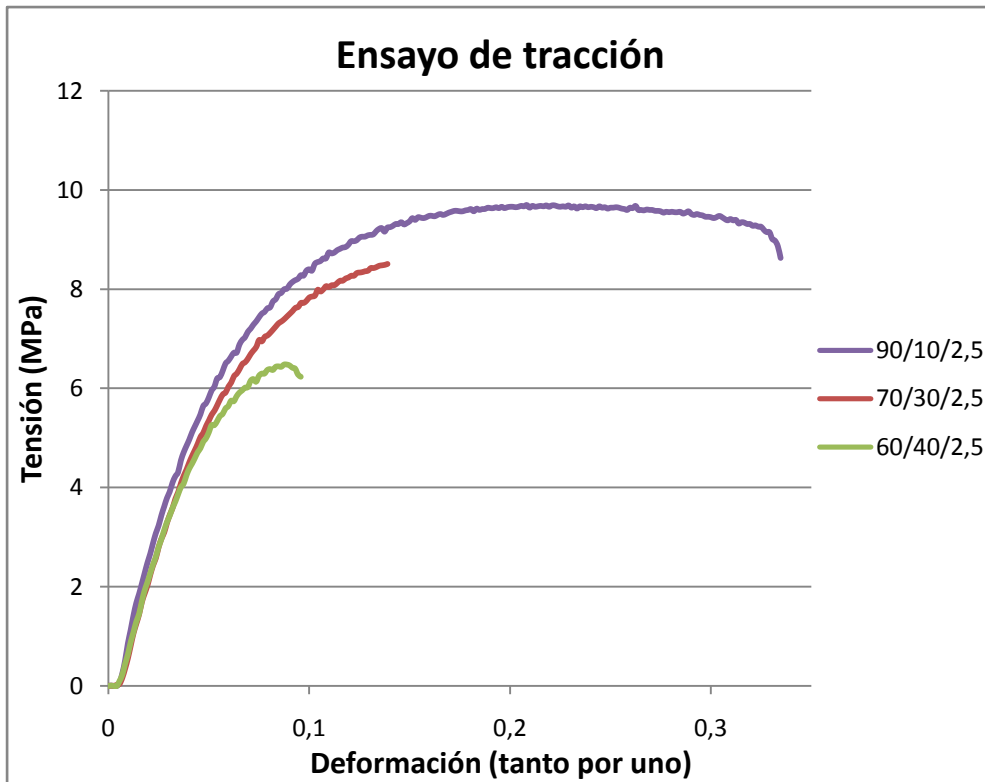


Figura 32. Ensayo de tracción para un 2,5% de hidrotalcita.

De estas curvas podemos deducir que para un mismo porcentaje en hidrotalcita, al aumentar el contenido en cera de la muestra se tiende a disminuir todas las propiedades mecánicas de ésta. En concreto nos centraremos en tres propiedades como son:

- RMT = Resistencia máxima a tracción (tensión máxima en la curva).
- ε_B = Deformación en el punto de rotura.
- E = Modulo de Young o de resistencia longitudinal.

En cuanto a la resistencia máxima y a la deformación a rotura se ve claramente en las curvas que son inversamente proporcionales al contenido en cera de las muestras. Como es lógico, a medida que aumenta el contenido de cera va a disminuir la resistencia a tracción (como norma general) debido a las inferiores propiedades mecánicas que tiene la cera con respecto al LDPE.

Para conocer el módulo de Young bastaría con fijarnos en la pendiente de la curva durante su tramo lineal. Por medio de la “Ley de Hooke” se sabe que:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \rightarrow E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Por tanto, observando la gráfica vamos a medir un incremento de tensión en el eje 'y' ($\Delta\sigma$) y su correspondiente incremento de deformación en el eje 'x' ($\Delta\varepsilon$). Del cociente entre ambos sacaremos el módulo de Young para cada mezcla.

Una vez analizado el efecto del contenido en cera de las distintas mezclas, nos disponemos a estudiar el efecto que tendrá el incremento del porcentaje en peso de hidrotalcita, sobre las propiedades mecánicas de las muestras. En la Figura 33 se muestra el ensayo de tracción para la muestra con contenido en peso del 60/40 LDPE/cera.

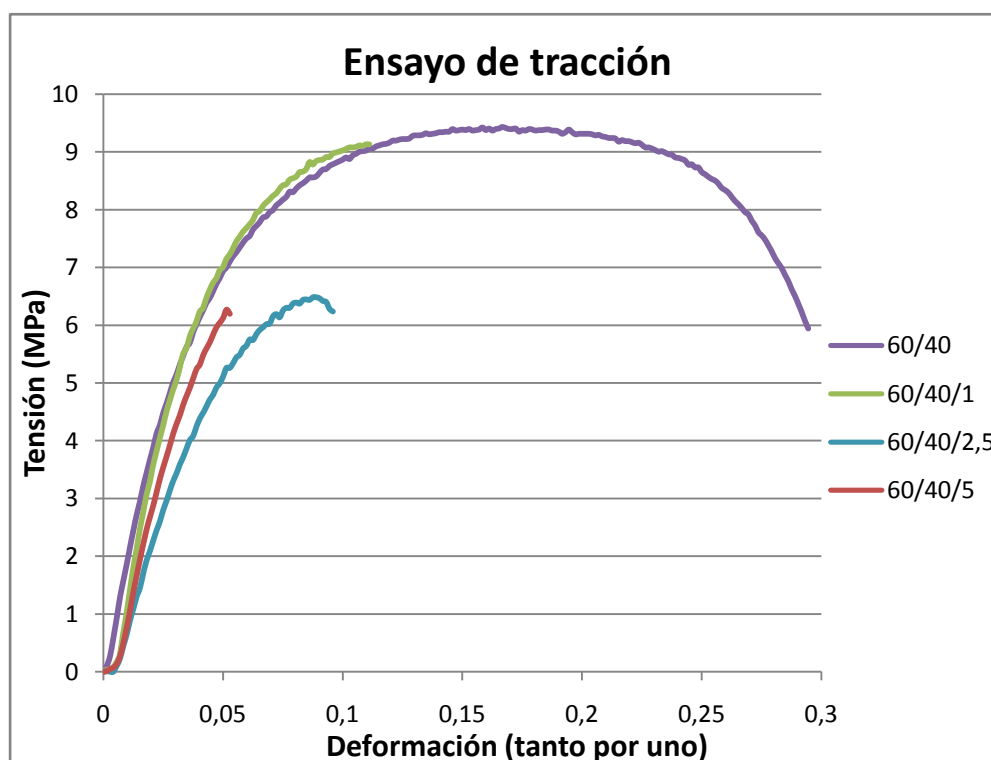


Figura 33. Ensayo de tracción para un % 60/40 LDPE/cera.

En la Tabla 13 se muestra un resumen de las propiedades mecánicas estudiadas para los distintos contenidos de mezcla. La máxima desviación estándar obtenida, de los cuatro ensayos realizados para cada muestra, es de $\pm 0,6$ MPa para la RMT, ± 20 MPa para E y $\pm 0,04$ para ε_B .

Tabla 13. Comparación de las propiedades mecánicas.

LDPE/Cera/HT	RMT(MPa)	ε_B	E(MPa)
100/0/0	12	1,06	239
90/10/0	11	0,60	267
70/30/0	10	0,36	213
60/40/0	9	0,29	221
90/10/1	11	0,59	241
70/30/1	9	0,32	219
60/40/1	9	0,11	186
90/10/2,5	10	0,33	210
70/30/2,5	9	0,14	160
60/40/2,5	6	0,10	154
90/10/5	10	0,44	207
70/30/5	9	0,13	173
60/40/5	6	0,05	160

Se puede ver cómo la tendencia general es que a medida que se aumenta el contenido en cera va disminuyendo el módulo de Young (pendiente de la curva tensión-deformación), para un mismo % en hidrotalcita constante. Esto se debe a que la cera parafina tiene un módulo de Young muy inferior comparado con el que tiene el polietileno de baja densidad. Se observa también como a medida que aumenta el contenido en hidrotalcita en las muestras se produce una disminución en sus propiedades mecánicas, tanto en el módulo de Young como en la deformación a rotura y en menor medida en la resistencia máxima a tracción. Esto se debe probablemente a que el sólido laminar actúa como concentrador de esfuerzos y tiende a disminuir la fuerza del material conforme se aumenta su contenido en la mezcla [38]. Es interesante destacar, que al contrario de lo que ocurre habitualmente al dispersar sólidos inorgánicos en matrices poliméricas, las propiedades mecánicas del polímero no empeoran significativamente al adicionar el LDH. Por tanto, podemos concluir que el sólido laminar adicionado buscando propiedades ignífugas no actúa en detrimento de otras propiedades.

Para concluir se representan en las figuras 34 y 35, la resistencia máxima a tracción (RMT) y el módulo de Young (E) respectivamente, en función del contenido en cera de cada una de las muestras. En ellas se puede observar como generalmente se cumple, como ya hemos dicho antes, que un aumento en el contenido de cera e hidrotalcita disminuye tanto la resistencia máxima de tracción como el módulo de Young.

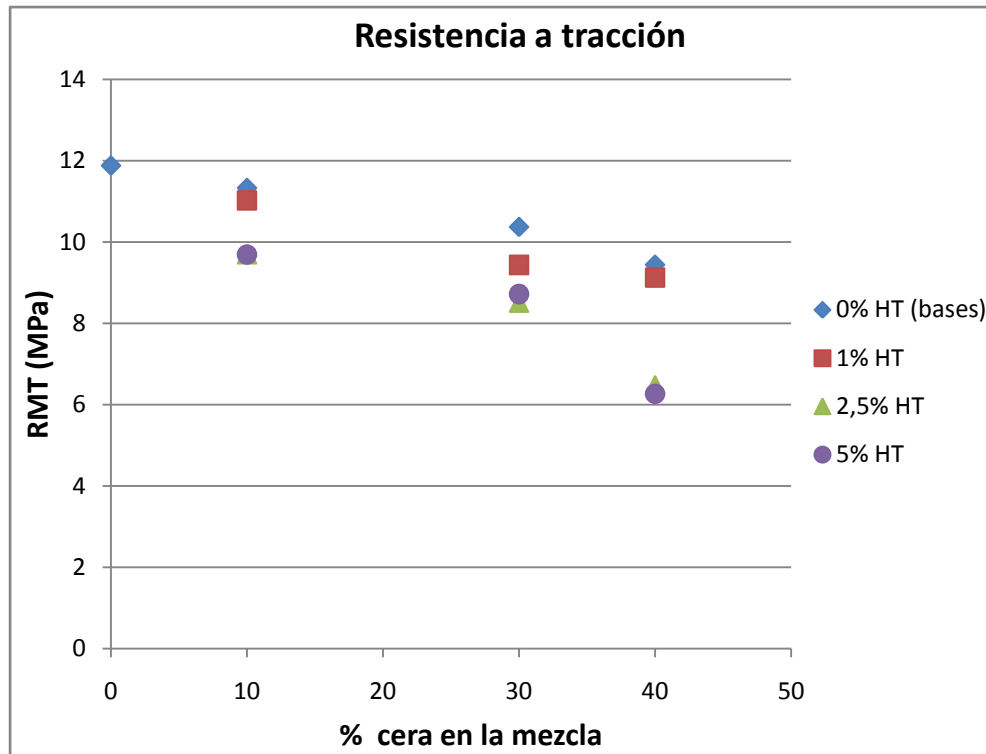


Figura 34. Resistencia máxima a tracción para todas las mezclas.

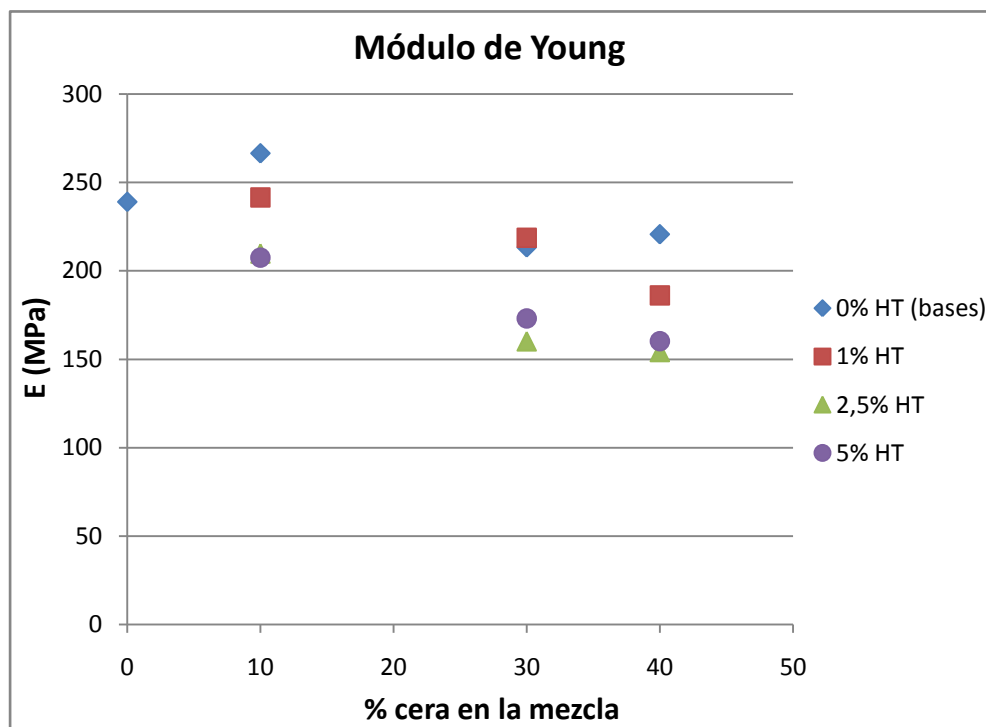


Figura 35. Módulo de Young para todas las mezclas.

Capítulo 5- Conclusiones

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la obtención y caracterización térmica, mecánica y de comportamiento frente al fuego de materiales de cambio de fase basados en polietileno de baja densidad (LDPE), cera parafina e hidrotalcita como material retardante de llama.

Se estudió el comportamiento de la cera como material de cambio de fase actuando el polietileno como soporte estructural así como sus propiedades ignífugas al añadir pequeñas cantidades de sólido laminar a las mezclas.

Los resultados más relevantes se han descrito a lo largo de esta memoria y pueden ser resumidos en los siguientes puntos:

- Se llevó a cabo la síntesis de un hidróxido doble laminar (hidrotalcita) mediante el método de coprecipitación a un pH básico. Se caracterizó el sólido mediante difracción de rayos X (DRX) y densidad picnométrica.
- Se realizaron mezclas mediante extrusión con contenidos crecientes tanto de cera parafina como de hidrotalcita. En el caso de la cera ésta varía entre 10, 30 y 40 % en peso, mientras que para la hidrotalcita adicionamos 0, 1, 2.5 y 5 % en cada caso.
- Los resultados obtenidos tras el análisis de densidad aportaron una buena homogeneidad en la mezcla además de no detectarse pérdida de cera durante el procesado. Cabe destacar un aumento en la densidad de las muestras con mayor contenido en hidrotalcita debido a la elevada densidad del sólido en comparación con el LDPE y la cera.
- Se observa un desplazamiento de la temperatura de fusión del polímero a medida que aumenta el contenido de cera, indicativo del efecto diluyente que la cera fundida ejerce sobre la matriz de polímero. Sin embargo su entalpía de fusión no varía de manera considerable con el aumento de cera en la mezcla. Este hecho sugiere que no existe cocrystalización entre ambos componentes.

En el caso de la temperatura de fusión de la cera no se observa una variación relevante. Por otro lado se ha comprobado que la cera posee una elevada entalpía de fusión adecuada para su empleo como PCM (alrededor de 185 J/g) y a medida que disminuye su contenido lo hace su entalpía de fusión, este hecho sugiere que la cera podría entrar a formar parte de la región amorfa del polímero.

En cuanto al contenido en hidrotalcita, tanto las temperaturas de fusión como las entalpías no han sufrido cambios apreciables con lo que podemos

deducir que la adición de retardante de fuego en la mezcla no cambió sus propiedades térmicas significativamente.

- Mediante reología capilar se observó que las mezclas presentaban un comportamiento pseudoplástico adecuado para su procesamiento mediante otras técnicas como el moldeo por inyección que aportaría ventajas importantes como una sencilla automatización y mejora en las propiedades mecánicas de las piezas. La hidrotalcita tuvo un efecto insignificante sobre la viscosidad debido al bajo contenido y a una adecuada dispersión de ésta en las muestras.

- Como técnica de procesamiento se empleó la compactación en platos calientes para obtener las probetas necesarias tanto para ensayos de tracción como para combustión.

- Los ensayos mecánicos llevados a cabo muestran como el LDPE actúa de soporte estructural aportando la resistencia mecánica a la pieza. Se observa una leve disminución de las propiedades mecánicas a medida que aumenta el contenido de cera e hidrotalcita. Por ejemplo, en los casos más desfavorables, si comparamos las mezclas con un 10 y 40 % de cera, la resistencia máxima a tracción se reduce un 18 % y la deformación un 52 %. En el caso de las mezclas 90/10/0 y 90/10/5 la resistencia máxima a tracción y la deformación se reducen un 10 y un 27 % respectivamente. Esto puede ocurrir debido por un lado a las inferiores propiedades que tiene la cera con respecto al LDPE, y por otro a que el sólido actúa como un concentrador de esfuerzos.

Como consecuencia se requiere que el material de cambio de fase tenga un elevado contenido de cera para proporcionar un elevado almacenamiento térmico por unidad de volumen. Sin embargo, este contenido en cera debe ser tal que no provoque una reducción notable de las propiedades mecánicas del material.

Lamentablemente no se han podido presentar en esta memoria los resultados correspondientes al comportamiento frente al fuego de los materiales preparados. Se pretende determinar la carga óptima de hidrotalcita que aporte una considerable mejora del comportamiento frente al fuego del material. El laboratorio donde se llevan a cabo estos ensayos no ha podido realizarlos dentro del plazo de presentación de este Proyecto Fin de Carrera, por lo que quedamos a la espera de conocer los resultados. Éstos se plantean como un punto de partida muy interesante para continuar con esta línea de investigación.

Capítulo 6- Bibliografía

- [1] Hauer, A.: Bavarian Center for Applied Energy Research, ZAE Bayern; (2002); p. 8.
- [2] Abhat, A.: Solar Energy 30 (4); (1983); p. 313.
- [3] Lane, G.A.: Solar heat storage: Latent heat materials. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL; (1986).
- [4] Schroeder, J.; Gawron, K.: International Journal of Energy Research; 5; (1981); p. 103.
- [5] Hong, Y.; Xin-Shi, G.: Solar Energy Materials & Solar Cells; 64; (2000); p. 37.
- [6] Himran, S.; Suwono, A.: Energy Sources; 16; (1994); p. 117.
- [7] Bardou, J. P.; Vignaud, E.; Delaunay, D.: Rev. Gen. Therm., Fr; (1979); p. 212.
- [8] <http://www.textoscientificos.com/quimica/ácidos-grasos>. (12/07/2012)
- [9] Abhat, A.: Solar Energy; 30(4); (1983).
- [10] Hale, D.; Hoover, V.; O'Neill, M.J.: Phase Change Materials Handbook, NASA Technical Report 72N19956, National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC, (1971).
- [11] Zalba, B.; Marin, B.J.M.; Cabeza, L.F.; Mehling, H.: Applied Thermal Engineering 23; (2003); p. 251.
- [12] Krupa, I.; Miková, G.; Luyt, A.S.: European Polymer Journal 43; (2007); 4695.
- [13] <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polietileno>. (16/07/2012)
- [14] Salyer I.O.: Building products incorporating phase change materials and method of making the same. (1998); patent no. 5755216.
- [15] Banu D.; Feldman D.; Haghighat F.; Paris J.; Hawes D.: Energy storing wallboard: flammability tests. J Mater Civil Eng 10; (1998); p. 98.
- [16] Cai, Y.B.; Hu, Y.; Song, L.; Tang, Y.; Yang, R.; Zhang, Y.P.; et al.: J Appl Polym Sci 99; (2005); p. 1320.
- [17] Sittisar, P.; Farid, M.M.: Applied Energy; 88; (2011); p. 3140.

- [18] Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.: *Catalysis Today*; 11; (1991); p.173.
- [19] Manasse, E.: *Soc.Toscana Sc.Nat, Proc.Verb.* 24; (1915); p. 92.
- [20] Miyata, S.: *Clays and Clay Minerals*; 23; (1975); p. 369.
- [21] Vaccari, A.: *Catalysis Today*; 41; (1998); p. 53.
- [22] Tichit, D; Coq, B.: *Cattech*; 7; (2003); p. 206
- [23] Reichle, W.T.: *Chemtech*; 16; (1986); p. 58.
- [24] <http://home.intekom.com/pharm/rousseau/altacite.html> (25/09/2012)
- [25] López, E.; Pedraza, F.: Hidrotalcita: precursores de materiales adsorbentes de SO_x. Instituto Mexicano del Petróleo, Subdirección de Transformación Industrial.
- [26] Farid, M.M.: Energy storage for efficient use in domestic and industrial applications. In: Keynote in the international conference on renewable energy: generation and applications (ICREGA'2010), March 8–10; (2010), UAE.
- [27] Khudhair, M.; Farid, M.M.: *Energy Conversion and Management*; 45; (2004); p. 263.
- [28] Cai, YB.; Song, L.; He, Q.; Yang, D.; Hu, Y.: *Energy Conversion and Management*; 49; (2008); p. 2055.
- [29] Li, M.; Wu, Z.: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 16; (2012); p. 2094
- [30] Salyer, I.O.; Sircar, A.K.: Phase change materials for heating and cooling of residential buildings and other applications, *Proceedings of the 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference—IECEC 90*, (1990).
- [31] McCarthy, K.; di Marzo, M.: *Fire Technology*; 48; (2012); p. 841.
- [32] Cardoso, I.; Rocha, J.: *International Journal of Clothing Science and Technology*; 21; (2009); p. 102.
- [33] Herrero, M.: Nanocompuestos híbridos orgánicos/inorgánicos con hidróxidos dobles laminares. Tesis doctoral Universidad de Salamanca (2008).
- [34] Wilfong, D.L.; Knight, G.W.: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 28(6); (1990); p. 861.
- [35] Rodríguez, E.: Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de ferritas blandas utilizando sistemas ligantes termoplásticos y termoestables. Tesis doctoral UC3M (2007).

[36] Sotomayor, M.E.: Desarrollo de los procesos de moldeo por inyección y extrusión de polvos para la obtención de piezas de aceros inoxidables dúplex y ferríticos. Tesis doctoral UC3M (2010).

[37] Serrano, G.: Obtención y caracterización de mezclas de polipropileno y cera parafina para su aplicación en materiales de cambio de fase. Proyecto Fin Carrera UC3M (2012).

[38] Inceoglu, AB.; Yilmazer U.: Polym. Eng. Sci.; 43(3); (2003); p. 661.